

ELIANE SIQUEIRA RAZZOTO

**ESTUDO DA MIGRAÇÃO DE ANTIMÔNIO EM ÁGUAS MINERAIS
ENVASADAS EMPREGANDO MÉTODOS VOLTAMÉTRICOS**

Dissertação apresentada como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química, Programa de Pós-Graduação em Química, Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Marco Tadeu Grassi

CURITIBA

2009

Aos meus pais, Paulo e Sônia
à minha irmã Lílian,
à minha avó, Dulce
e ao meu esposo Rodrigo,
dedico

AGRADECIMENTOS

A Deus pelo dom da vida,

A minha querida família que mesmo longe está sempre comigo, em todos os momentos,

Ao meu amado esposo, Rodrigo, pelo amor, paciência e compreensão,

Ao meu grande amigo e orientador Marco Tadeu Grassi,

Aos integrantes do Grupo de Química Ambiental – Mônica, Vanessa, Vânia e Lígia,

A ex-integrante do GQA - Andréa, Janise, Danielle e Roberta,

À Carolina Mattos pela ajuda na primeira etapa desse trabalho,

Aos professores Dr. Jarbas José Rodrigues Rohwedder e Dr. Gilberto Abate por aceitarem o convite para participar da banca do mestrado e ao Dr. Márcio Fernando Bergamini pela participação no exame de qualificação,

Aos amigos do LabQAM em especial à Eriza, Mascote, Salsicha, Kelly, Rodrigo e Elias,

Ao Comandante do Colégio Militar de Curitiba pelas dispensas concedidas,

Aos meus superiores e colegas de trabalho do Colégio Militar, em especial aos amigos do Prevest: Cap Penna, Cap Maxwell, Tereza, Amaro, Roberto, Ronaldo, Márcia Zanutto e Dolores, pelo apoio e compreensão sempre que foi preciso,

À Gabilan, Eloína e Joelma amigas de todas as horas,

Ao Floriano pela parceria e ajuda constante,

A todos os meus amigos de Curitiba e de Cunha, pelo apoio, incentivo e momentos de rara alegria,

Aos meus caríssimos professores desde o primário até a pós-graduação, toda minha gratidão e reverência,

Aos meus queridos alunos do Colégio Militar e do Senai,

A Renilda e ao Zorek pelo socorro nas correções e formatações dessa dissertação,

A todas as pessoas que direta ou indiretamente contribuíram para a realização desse trabalho,

À UFPR,

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFPR.

RESUMO

Estudos recentes mostram um aumento mundial no consumo de água envasada, passando de 131 bilhões de litros em 2002 para 206 milhões em 2008. As embalagens mais utilizadas são o PVC e PET (tereftalato de polietileno), este último produzido a partir da polimerização do ácido tereftálico com etileno glicol, utilizando como catalisador o Sb_2O_3 .

O presente trabalho visa a implantação e a otimização de um protocolo analítico para a determinação de antimônio (Sb) em amostras de água mineral por meio técnicas voltamétricas. Para tanto, foi empregada a Voltametria Catódica Adsorviva com Varredura de Onda Quadrada, através da formação de um complexo entre o Sb e o ácido cloranílico (CAA). No estudo das melhores condições operacionais para determinação de Sb, os parâmetros experimentais obtidos foram: tempo para a formação do complexo CAA-Sb, 5 min; potencial de deposição de -0,5 V (vs. Ag/AgCl); tempo de adsorção de 60 s; frequência de onda quadrada igual a 50 Hz e amplitude de pulso de 20 mV. A escolha do HClO_4 ($0,07 \text{ mol L}^{-1}$), como eletrólito suporte, proporcionou uma melhora no perfil voltamétrico e uma maior sensibilidade às medidas.

Os valores calculados para o limite de detecção e para o limite de quantificação foram de $0,0474 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ e $0,331 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ e, respectivamente. O desvio padrão relativo foi calculado a partir da média de 6 determinações de uma mesma amostra de 6,7%.

Foi inicialmente quantificado o valor de Sb residual presente na embalagem de água por ICP-OES, encontrando-se o valor médio de $273,73 \pm 8,17 \text{ mg/kg}$. Foram adquiridas um total de quarenta amostras recém-embaladas na região de Curitiba, e nos estados de São Paulo, Minas Gerais, Santa Catarina, Rio Grande do Sul, Maranhão e Pernambuco, sendo mantidas à temperatura ambiente. após as análises iniciais

Os resultados para as concentrações de antimônio medidas variaram entre um mínimo de $0,331 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ (L.D) e um máximo de $1,697 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ apresentando ao final de 6 meses de estudo um valor mínimo de $0,331 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ e máximo de $3,260 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, apresentando um aumento médio de 243,6% na concentração de Sb.

Os valores de Sb total, inicialmente quantificados, ficaram próximos aos valores determinados em 132 amostras de 28 países, com média de $0,360 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$.

Todas as amostras analisadas neste estudo apresentaram concentrações de Sb abaixo dos valores máximos permitidos somente pelas legislações brasileira, norte-americana e da União Europeia. Assim, das quarenta marcas analisadas, na metade do prazo de validade, 7 ficaram acima dos valores estabelecidos pela legislação japonesa, a mais restritiva encontrada na literatura, cujo valor máximo é de $2 \mu\text{g L}^{-1}$; Das quinze amostras, cujas análises foram novamente realizadas ao final do prazo de validade, novamente não se atingiu nenhum valor próximo aos descritos pelos principais órgãos regulamentadores do mundo; porém treze amostras, tiveram seus resultados acima da legislação japonesa, a mais restritiva encontrada na literatura.

Para o estudo realizado, levando-se em consideração o aumento de temperatura com a lixiviação de Sb total, houve um aumento acentuado da concentração de Sb total a partir de 80°C . Constatou-se que, a partir de 24 horas, os valores lixiviados de Sb total para a água mineral já se apresentaram fora de qualquer uma das legislações aqui tratadas, cujos valores máximos são de $6 \mu\text{g L}^{-1}$. Além disso, também foram detectados que os valores de Sb chegaram a ultrapassar $20 \mu\text{g L}^{-1}$ em 96 horas, tempo máximo do estudo. Já nas temperaturas de 40°C e 60°C , respectivamente, os valores encontrados ultrapassaram o limite da legislação japonesa, mesmo assim, somente após um período mínimo de 48 horas de exposição.

Para o estudo do efeito da radiação ultravioleta, as amostras, deixadas diretamente ao sol, apresentaram nos primeiros 7 dias um aumento que passou de $0,42 \mu\text{g L}^{-1}$ para $0,59 \mu\text{g L}^{-1}$ apresentando um aumento percentual de aproximadamente 41%, mantendo-se praticamente constante por sete dias consecutivos, cujo aumento foi de 37% totalizando 14 dias de estudo. Para as amostras, expostas diretamente a uma lâmpada UV, estas apresentaram uma taxa média de 151,6% de aumento, durante 12h de exposição. Nas primeiras 3 horas, de análise, foi onde ocorreu a maior taxa, de concentração por tempo, de migração do Sb, passando de $0,29 \mu\text{g L}^{-1}$ para $1,38 \mu\text{g L}^{-1}$ representando um aumento médio de 375% e, nas últimas 3 horas de análise foi onde ocorreu a menor taxa, passando de $2,52 \mu\text{g L}^{-1}$ para $2,75 \mu\text{g L}^{-1}$ apresentando um aumento médio de apenas 9% mostrando que a quantidade de Sb lixiviada tende a uma estabilização com o tempo.

ABSTRACT

Recent studies show a sharp increase in the worldwide consumption of mineral water, which increased from 131 billion liters in 2002 to 206 billion liters in 2008. The most used bottles are PVC and PTE, the later produced from the polymerization of the terephthalic acid, using Sb_2O_3 as catalyst. The optimization of an analytical protocol aiming the determination of antimony in mineral water using voltammetric techniques was developed in this work. Square Wave Adsorptive Anodic Voltammetry was employed, throughout the generation of a complex between Sb and the chloroanilic acid (CAA). Best operational conditions were achieved with the following experimental parameters: contact time needed to generate the Sb-CAA complex, 5 min; deposition potential, -0,5 V (vs. Ag/AgCl); deposition time, 60 s; frequency of 50 Hz and pulse amplitude of 20 mV. HClO_4 (0.07 mol L^{-1}) was used as supporting electrolyte, which resulted in an improvement of the voltammetric profile as well as better sensitivity.

Calculated detection and quantification limits were $0.331 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ and $0.474 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ respectively. The estimated standard deviation, determined from 6 replicates was 6.7%.

The residual Sb present in the plastic bottle was determined and an average value of $273.73 \pm 8.17 \text{ mg kg}^{-1}$ was found. Forty water samples were studied, being purchased in Curitiba, and in the states of São Paulo, Minas Gerais, Santa Catarina, Rio Grande do Sul, Maranhão and Pernambuco. The samples were kept at ambient temperature, in the laboratory.

Initial concentrations of Sb exhibited an average value of $0.335 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, in agreement with the literature, reported for 132 samples from 28 countries. All samples analyzed in this study presented concentrations below maximum allowed values taking into account the Brazilian legislation, Europe Union as well as from USA. From all analyzed samples, considering the Brazilian expiration period, 7 showed values above the ones established by the Japanese legislation.

Exposition of the samples to elevated temperatures showed that there was a sharp increase in Sb release for the samples kept at 80°C . Concentration of Sb reached $6 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ after 24 h of exposition. Indeed, values went up to $20 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ when the samples were exposed to this temperature for 96 h. Samples kept at 40 and 60°C showed no significant increase in Sb concentration.

Samples of mineral water were also exposed sunlight, under natural conditions, for 14 days. There were no significant increases in Sb concentration during this period. When exposed to UV radiation produced by a mercury lamp, for a total of 12 h, Sb concentration increased from $0,29 \mu\text{g L}^{-1}$ to $1,38 \mu\text{g L}^{-1}$ representing an average increase of 375%. After that, the leaching process slowed down, with an increase of only 9% until the end of the experiment, when the Sb concentration finally reached $2,75 \mu\text{g L}^{-1}$.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	01
1.1. Histórico das Águas Minerais.....	01
1.2. Água Mineral Envasada no Brasil	02
1.3. O Antimônio	06
1.4. Água Mineral e Antimônio	07
1.5. Embalagens de Polietileno Tereftalato (PET)	10
1.6. Técnicas Analíticas para a Determinação de Antimônio.....	15
1.6.1 Técnicas Eletroquímicas para a Determinação de Antimônio.....	17
1.6.2 Métodos Adsorptivos de Redissolução.....	21
2. OBJETIVOS.....	26
3. PARTE EXPERIMENTAL	27
3.1. Técnicas limpas	27
3.2. Reagentes.....	27
3.3. Equipamentos	28
3.4. Metodologia	28
3.4.1 Avaliação da Reação Química entre o Antimônio e o Ácido Clorânico....	28
3.4.2 Determinação de Sb(III)	28
3.4.3 .Determinação de Sb(V)	30
3.4.4 Procedimento para digestão de amostras de PET em Sistema de Microondas	31
3.4.5. Determinação de Sb em Amostras de Águas Envasadas	31
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
4.1. Avaliação da reatividade entre as espécies de Sb e o CAA por espectrofotometria.....	33

4.2. Otimização dos procedimentos para determinação voltamétrica do Sb (III).	35
4.3. Otimização dos procedimentos para determinação voltamétrica do Sb (V)..	46
4.4. Parâmetros de mérito do método analítico	51
4.5. Determinação de Sb em amostras de água envasada.....	52
4.6. Efeito da Temperatura na Lixiviação de Sb.....	59
4.7. Efeito da Radiação Ultravioleta na Lixiviação de Sb	61
5. CONCLUSÕES	65
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	67

LISTAS DE FIGURAS

Figura 1. Dados comparativos da produção mundial de água envasada no Mundo	19
Figura 2. Dados comparativos da produção mundial de água envasada por país	20
Figura 3. Fluxograma de otimização do Sb(III)	42
Figura 4. Estrutura molecular do ácido cloranílico	46
Figura 5. (A) Espectro de absorção UV-Visdo complexo Sb(III)- CAA. (B) Gráfico da absorbância em função da concentração de Sb(III)	47
Figura 6. (A) Espectro de absorção UV-Vis do complexo Sb(V)-CAA. (B) Gráfico da absorbância em função da concentração de Sb(V).....	48
Figura 7. Voltamogramas referente à determinação de Sb(III) em água Milli-Q por AdSV. Faixa avaliada:~10,0 – 150,0 $\mu\text{g L}^{-1}$; $E_{\text{dep}} = - 0,1\text{V}$ (vs Ag/AgCl); $t_{\text{dep}}= 300\text{s}$; amplitude do pulso = 50 mV; velocidade de varredura = 20 mV s^{-1}	49
Figura 8. Voltamogramas referente à determinação de Sb(III) em água Milli-Q por AdSV. Faixa avaliada: ~ 0,5 - 6,0 $\mu\text{g L}^{-1}$; $E_{\text{dep}} = - 0,1\text{V}$ (vs Ag/AgCl); $t_{\text{dep}}= 300\text{s}$; amplitude do pulso = 50 mV; velocidade de varredura = 20 mV s^{-1}	50
Figura 9. Teste de recuperação, para uma solução contendo 0,147 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Sb(III), empregando adição de padrão. Condições experimentais semelhantes aquelas descritas na Figura 8.....	
Figura 10. (A) Voltamogramas referente à determinação de Sb(III) em água Milli-Q por AdSV. Faixa avaliada: ~0,1 – 3,5 $\mu\text{g L}^{-1}$; $E_{\text{dep}} = - 0,1\text{V}$ (vs Ag/AgCl); $t_{\text{dep}}= 300\text{s}$; amplitude do pulso = 50 mV; velocidade de varredura = 20 mV s^{-1} .(B) Gráfico de adição de padrão na determinação de Sb(III)	51

Figura 11. Teste de recuperação para uma solução contendo $0,147 \mu\text{g L}^{-1}$ de Sb(III), empregando adição de padrão. Condições experimentais semelhantes às descritas na Figura 10	52
Figura 12. Voltamogramas obtidos a partir de uma solução de Sb(III) contendo $5 \mu\text{g L}^{-1}$ nas velocidades de $33,33 \text{ mV/s}$ e $20,0 \text{ mV/s}$	53
Figura 13. Voltamogramas obtidos a partir de uma solução de Sb(III), contendo $5 \mu\text{g L}^{-1}$ na velocidade de $13,33 \text{ mV/s}$	53
Figura 14. Voltamogramas obtidos a partir de uma solução de Sb(III), contendo $5 \mu\text{g L}^{-1}$ na velocidade de 10 mV s^{-1} e utilizando a varredura por Onda Quadrada	54
Figura 15. Curva de Adição Padrão a partir de $0,147 \mu\text{g L}^{-1}$ de Sb(III).....	56
Figura 16. Voltamogramas obtidos na otimização das condições experimentais para determinação de Sb(V) em água Milli-Q por AdSV. Faixa avaliada: $\sim 2,0 - 25 \mu\text{g L}^{-1}$	57
Figura 17. Voltamogramas obtidos na otimização das condições experimentais para determinação de Sb(V) em água Milli-Q por AdSV, utilizando o HClO_4 na concentração $0,07 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito de suporte	58
Figura 18. Curvas analíticas para soluções contendo Sb(V) obtidas a partir de diferentes tempos de deposição.....	59
Figura 19. Curva de adição de padrão para quantificação do Sb(V)	60
Figura 20. Voltamogramas obtidos na determinação de Sb(V) em uma amostra de água envasada.....	63
Figura 21. Comparação das concentrações de Sb para amostras de água mineral recém-empacadas e após 6 meses de estocagem em 40 marcas de água.....	65

Figura 22. Comparação entre as concentrações iniciais de Sb, após 6 meses de estocagem e após 1 ano de envase.....	67
Figura 23. Efeito da Temperatura em função do tempo de exposição	69
Figura 24. Efeito da Radiação UV com o tempo de exposição solar	71
Figura 25. Efeito da Radiação UV em função do tempo de exposição a uma lâmpada de 125W	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Valores Máximos Permitidos de antimônio para água potável e envasada segundo diversos países e órgãos regulamentadores.....	10
Tabela 2. Estrutura química dos agentes complexantes empregados na determinação de antimônio por diferentes métodos.....	20
Tabela 3. Parâmetros comparativos para otimização do Sb(III) e Sb(V)	30
Tabela 4. Condições utilizadas para a determinação de Sb(III).....	42
Tabela 5. Concentração de Sb residual presente em garrafas plásticas do tipo PET empregadas no envase de água mineral	49
Tabela 6. Valores de Sb quantificados para amostras de água natural recém- envasadas e após estocagem durante um período de 6 meses	51
Tabela 7. Valores de concentração de Sb inicial, após seis meses e um ano de estocagem.....	58
Tabela 8. Valores quantificados de Sb em diferentes temperaturas nos tempos de 24,48,72 e 96 horas	60
Tabela 9. Valores quantificados de Sb em amostras expostas à luz solar	62
Tabela 10. Valores quantificados de Sb em amostras expostas diretamente à radiação UV.....	63

LISTA DE SIGLAS E ACRÔNIMOS

ABINAM	Associação Brasileira de Indústria de Água Mineral
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
ASV	Anodic Stripping Voltammetry – Voltametria de Redissolução anódica
BNDES	Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social
CAA	Ácido Cloranílico
CSV	Cathodic Stripping Voltammetry -Voltametria de Redissolução catódica
DNPM	Departamento Nacional de Produção Mineral
DOU	Diário Oficial da União
DPAdSV	Differential Pulse Adsorptive Stripping Voltammetry - Voltametria de Adsorção de Redissolução com Pulso Diferencial.
DPASV	Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry - Voltametria de Redissolução anódica com Pulso Diferencial
Edep	Potencial de deposição
EEC	Comunidade Econômica Européia
FDA	Food and Drug Administration
HPLC-HG-AAS	High Performance Liquid Chromatography- Hydrid Generation – Atomic Absorption Spectrometry- Cromatografia Líquida de Alta Performance com Geração de Hidreto e Espectroscopia e Absorção Atômica.
HPLC-HG-AFS	High Performance Liquid Chromatography- Hydrid Generation - Atomic Fluorescence Spectrometry -Cromatografia Líquida de Alta Performance com Geração de Hidreto com espectroscopia de Fluorescência Atômica.
IBWA	International Bottled Water Association – Associação Internacional de Água Envasada.
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry – Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado.

ICP-OES	Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometry – Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado.
LD	Limite de Detecção
MIP-AES	Microwave Induced Plasma Atomic Emission Spectrometry – Espectroscopia de Emissão Atômica com Plasma Induzido por Microondas.
MS	Ministério da Saúde
NAA	Neutron Activation Analysis – Análises por Ativação de Nêutron
OMS	Organização Mundial de Saúde
PS	Poliestireno
PET	Polietileno Tereftalato
PP	Polipropileno
PVC	Policloreto de Vinila
Sb	Antimônio
Sbr	Desvio padrão do branco
SCE	Eletrodo de Calomelano Saturado
Sm	Sinal Mínimo Distinguível
SMDE	Static Mercury Dropping Electrode - Eletrodo de Gota Estática de Mercúrio
SWAdSV	Square Wave Adsorptive Stripping Voltammetry – Voltametria Adsorativa de Redissolução por Onda Quadrada.
SWV	Square Wave Voltammetry – Voltametria de Onda Quadrada
tdep	tempo de deposição
UV	Ultra Violeta
UV-Vis	Ultravioleta - visível
U.S. EPA	United States Environmental Protection Agency -Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
VMP	Valores Máximos Permitidos

1. INTRODUÇÃO

1.1 Histórico das Águas Minerais

Águas Minerais têm sido objeto de estudo desde o século XIX, no Brasil, mas somente a partir da criação do Departamento Nacional de Produção Mineral – DNPM, em 1934, que se estabeleceu o Código de Águas Minerais mediante o Decreto-Lei 7.841 de 08 de agosto de 1945 (Biagini, 1990), de acordo com o artigo 1º define águas minerais como: “aquelas que, provenientes de fontes naturais ou artificiais, possuem características químicas, físicas e físico-químicas que as distinguem das águas comuns e que, por esta razão, lhes conferem propriedades terapêuticas”. Porém, atualmente, existem outras definições que não se enquadram nesse critério.

Em 1972 ocorreu um encontro entre vários países com o intuito de criar um Código Mundial de Águas Minerais. Este encontro, realizado em Viena e promovido pela Organização das Nações Unidas para a Alimentação e Agricultura e a OMS – Organização Mundial de Saúde, teve como tema em destaque o conceito de propriedades favoráveis à saúde promovidas pela água, porém não houve nenhuma concordância nesse quesito (Martins, 2002).

Para a legislação francesa, por exemplo, segundo esse mesmo autor, água mineral é “qualquer água de fonte dotada de propriedades terapêuticas, mesmo que não possua as citadas características físicas, químicas e físico-químicas distintas das águas comuns”. Constatado por apresentar em sua composição elementos ou substâncias químicas em níveis traço de concentração que seriam responsáveis por essas propriedades medicinais, esse tipo de água possui uma classificação especial chamada de “águas oligometálicas ou oligominerías” (Martins, 2002).

Durante muito tempo, acreditou-se que as águas minerais tinham origem diferente da água subterrânea. Entretanto, atualmente, sabe-se que ambas têm a mesma origem. São águas de superfície que infiltram no subsolo e cujo conteúdo em sais guarda uma relação direta com o calor, pois a capacidade de dissolver minerais e incorporar solutos aumenta com a temperatura (Vendramel, 2004).

Assim, considera-se como água mineral aquela que conseguiu atingir profundidades maiores e, dessa forma, enriqueceu-se em sais, adquirindo novas

características físico-químicas. Segundo a Resolução nº 54, de 15 de junho de 2000, entende-se por água mineral, aquela obtida diretamente de fontes naturais ou artificialmente captada, de origem subterrânea, caracterizada pelo conteúdo definido e constante de sais minerais (composição iônica), pela presença de oligoelementos e outros constituintes. A coleta deve ser realizada sob condições que garantam a manutenção de suas características originais na fonte; essas águas devem permanecer estáveis dentro dos limites de flutuação, sem influência direta de águas superficiais (Ramires, 2004).

São ainda definidos no Código os padrões físicos, físico-químicos e as concentrações químicas mínimas para o enquadramento dessas águas como minerais. Para o caso das águas oligominerais, a ação medicamentosa deverá ser constatada e aprovada pelo Departamento Nacional de Produção Mineral - DNPM.

1.2 Água Mineral Envasada no Brasil

Segundo a ABINAM – Associação Brasileira de Indústria de Água Mineral, no Brasil, o envasamento da água é um procedimento que começou a ocorrer no início do século XX, utilizando-se para isso garrafas opacas e fechadas com rolhas de cortiça. Com uma produção limitada, existiam poucas marcas no mercado e eram vendidas em farmácias. Diante da necessidade de se padronizar o aproveitamento das águas minerais utilizadas para a comercialização por meio do engarrafamento e para outros fins, foi assinado o Decreto-Lei nº 7.841, publicado no Diário Oficial da União (DOU), de 20 de agosto de 1945, conhecido como “Código das Águas Minerais”, em vigor até hoje, com algumas alterações, regulamentando o aproveitamento das águas minerais brasileiras para efeito de exploração e envasamento.

Segundo essa mesma fonte, na década de 60, o envasamento atingiu a marca de seis milhões de litros de águas minerais engarrafadas por mês, média que foi mantida até por volta de 1968, ano marcado pelo advento do garrafão de 20 litros. Dois anos depois, em 1970, houve o lançamento da garrafa plástica de polietileno de baixa densidade, que facilitava o transporte, o manuseio e o consumo, com forte investimento em marketing. O ritmo de crescimento ganhou velocidade com a produção do garrafão de plástico (policarbonato) (Van

Leer,1979). O novo garrafão sinalizou o desenvolvimento da indústria de polímeros, que passou a oferecer os mais diversos produtos (Policloreto de Vinila - PVC, Polipropileno - PP, Poliestireno - PS e o Polietileno Tereftalato - PET) com diferentes capacidades, abrindo novas possibilidades ao setor de água mineral e potável de mesa (Ramires, 2004).

A partir daí, vieram as embalagens plásticas em vários tamanhos, favorecendo a expansão da indústria e do comércio. Durante a década de 80, mais de 50% da produção nacional estavam nas mãos de apenas quatro empresas. Hoje, a mesma fatia de mercado é compartilhada por pelo menos 35 empresas, segundo o Departamento Nacional de Produção Mineral.

Contudo, segundo essa mesma fonte, a consolidação da atividade como setor econômico teve início apenas nos anos 90, quando começaram a multiplicarem-se as empresas envasadoras, que hoje somam cerca de 500 em todo o território nacional. Atualmente, o segmento de embalagens está distribuído pelos vários tamanhos de descartáveis, que vão do copo aos garrafões de 5 a 20 litros.

Nos últimos cinco anos, a produção e o consumo de água mineral, no país, apresentaram um crescimento anual de 20%, enquanto a média mundial é de 9% e a dos Estados Unidos, de 10%. O consumo per capita brasileiro evoluiu de 15,13 litros por ano, em 1995, para 23,8, em 2001, sendo a região Sudeste responsável pela maior produção do país (53%). Desse total, 36,9% se dá apenas no Estado de São Paulo. A região Nordeste aumentou sua produção em 40%, respondendo por 25,10% da produção nacional (ABINAM, 2009).

Em função desse quadro, as empresas envasadoras vêm buscando manter a atratividade de suas marcas e a rentabilidade de seus negócios através de embalagens diferenciadas e diversificação da linha de produtos.

De acordo com a ABINAM, em 2007, o consumo mundial de águas cresceu 12 bilhões de litros, superando o de refrigerantes gaseificados, com uma média de aumento anual de 6%. Em 2008, o consumo foi da ordem de 210 bilhões de litros, correspondentes em faturamento a 100 bilhões de dólares. Esse grande aumento decorre principalmente devido à preocupação global com a saúde, o que vem atraindo um número cada vez maior de consumidores que identificam na água a bebida mais natural e saudável dentre outras, portanto, em maior coerência com seus objetivos de qualidade de vida e bem-estar. Tais requisitos fazem da água

mineral a bebida de maior e mais rápido crescimento em todos os mercados na última década.

Conforme ilustrado no Gráfico 1, a produção mundial está assim distribuída: Europa, 30%; América do Norte, 19%; Ásia/Austrália, 26%; América Latina, 17%; Oriente Médio, 7%.

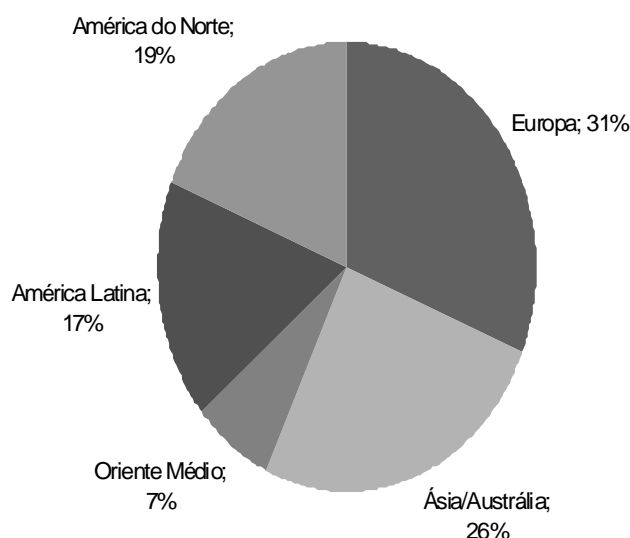


Figura 1. Dados comparativos da produção mundial de água envasada no mundo.

De acordo com a página da Zenith Internacional, consultora europeia de bebidas (www.zenithinternational.com), no ranking dos dez maiores produtores mundiais, o Brasil ficou com a 7ª posição, com 10 bilhões de litros. Sendo que a liderança continuou com os Estados Unidos, que produziram 34 bilhões de litros em 2007. A China, com 19 bilhões de litros, pulou do quarto lugar, em 2006, para segundo em 2007. A Indonésia, sexto maior produtor no ranking anterior, ficou agora em terceiro lugar, juntamente com o México, com 16 bilhões de litros. As colocações seguintes ficaram com: Itália, 12 bilhões; Alemanha, 11 bilhões; França, 8 bilhões; Turquia, 8 bilhões e Espanha, 6 bilhões.

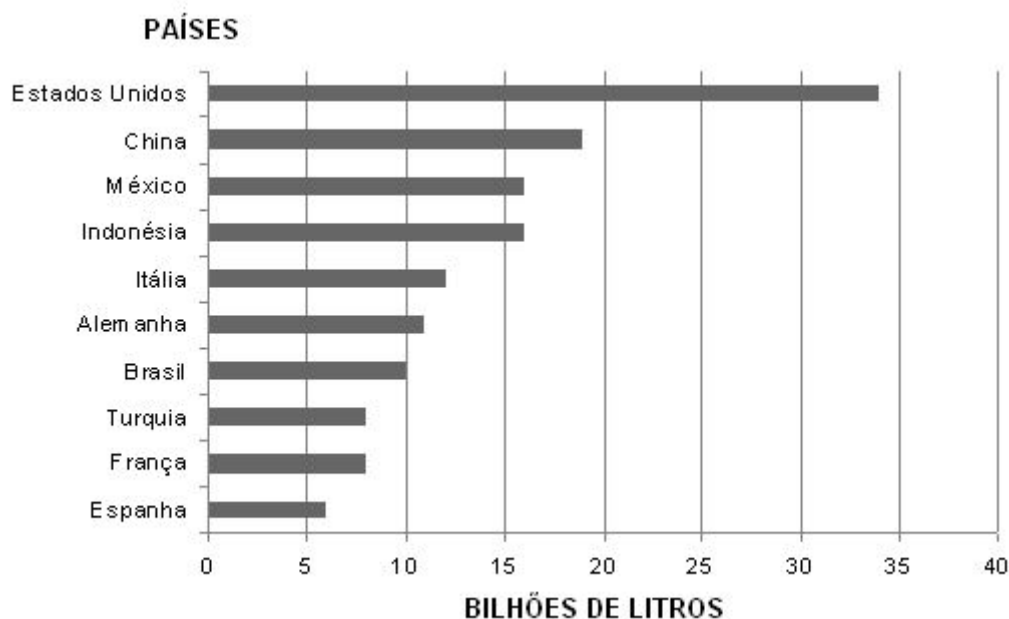


Figura 2. Dados comparativos da produção mundial de água envasada por país.

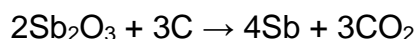
Segundo essa mesma fonte, a Europa ficou também com a maior média em consumo per capita, da ordem de 115 litros; seguida por América do Norte, 108 litros; e da América Latina, 60 litros. A menor média ficou com a África, 5 litros per capita. Por país, a União dos Emirados Árabes continuou em primeiro lugar, com consumo per capita de 280 litros. A Itália vem em segundo, com 200 litros, seguida pela República de Malta, com 184 litros. O pequeno país europeu composto por um arquipélago de cinco ilhas é novidade na lista dos países que mais consomem água mineral. Os demais países do ranking, México, Espanha, Alemanha, Bélgica, França, Arábia Saudita e Suíça, apresentaram consumo superior a 125 litros.

Com essas projeções, o consumo de água, entre 2001 e 2011, ou seja, em dez anos, apresentará um crescimento de 124% contra 36% das bebidas carbonatadas, 58% de leites, 34% de cervejas e apenas 11% para os sucos.

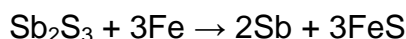
1.3 O Antimônio

O antimônio (Sb) está presente naturalmente na crosta terrestre, principalmente no solo, em rios e lagos, em níveis traço de concentração. Embora seja possível encontrá-lo na forma livre, normalmente ele se apresenta na forma de sulfetos. A maior fonte deste elemento é a antimonita (Sb_2S_3), mas ele também pode ser encontrado como valentinita (Sb_2O_3) (Filella, 2002).

O antimônio é obtido mediante a queima do sulfeto, a partir do qual se obtém o óxido de antimônio, Sb_2O_3 , que é reduzido juntamente com o coque para a obtenção do antimônio (Filella, 2002):



O Sb também pode ser obtido pela redução direta do sulfeto com ferro:



Geralmente, o antimônio é utilizado na composição de ligas metálicas, no revestimento de baterias, tubos e moldes metálicos, sendo um elemento de alta pureza muito utilizado na indústria de semicondutores. O trióxido de antimônio é a forma antimonial mais importante, possuindo um papel fundamental como retardante de chama, principalmente nas indústrias têxteis e de plásticos (Filella, 2002).

O antimônio está presente em ambientes aquáticos como resultado do intemperismo de rochas, da lixiviação de solos e de atividades antrópicas. Concentrações típicas para antimônio dissolvido em águas não poluídas são inferiores a $1\mu\text{g L}^{-1}$. No entanto, nas proximidades de fontes antropogênicas, as concentrações podem atingir até 100 vezes os níveis naturais (Filella, 2002).

Trata-se ainda de um elemento não essencial e sua toxicidade depende do estado de oxidação em que se encontra. Geralmente, a toxicidade para espécies trivalentes é cerca de dez vezes maior quando comparada à forma pentavalente. Embora existam mais de 3.000 compostos deste elemento descritos na literatura, apenas duas formas inorgânicas, Sb(III) e Sb(V), e duas orgânicas têm sido

observadas em águas naturais, sendo que as espécies inorgânicas mais tóxicas podem ser hidrolisadas (Smichowski, 1998).

O antimônio é considerado um contaminante da água potável devido aos seus efeitos sobre a saúde humana; estes efeitos incluem náuseas, vômitos e diarreias em uma exposição que excede a contaminação máxima por períodos relativamente curtos. Já a exposição em longo prazo pode aumentar os níveis de colesterol e diminuir os de açúcar no sangue. O antimônio é considerado um agente clastogênico (causa danos cromossômicos nas células), podendo assim estar relacionado ao surgimento de neoplasias (Trivelin, 2003).

Embora não existam estudos comprovando a carcinogenicidade em humanos, pesquisas mostram similaridade entre a toxicidade do arsênio, que é um carcinogênico comprovado, e do antimônio. Assim, devido aos efeitos danosos possivelmente causados à saúde pela exposição ao antimônio, seus compostos são considerados poluentes de interesse prioritário pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, a U.S. EPA, e pela União Europeia (Erdem e Eroglu, 2005).

1.4 Água Mineral e Antimônio

Existem atualmente cerca de 5.000 marcas de água engarrafada em todo o mundo. O consumo mundial de água mineral envasada saltou de 131 bilhões de litros em 2002 para 206 bilhões de litros em 2008 (Güller, 2007).

No Brasil em quatro anos, de 1997 a 2001, o setor registrou crescimento acumulado de 104%. Somente em 2001, segundo balanços do DNPM e da Associação Brasileira da Indústria de Água Mineral - ABINAM, o volume de produção e consumo de água mineral engarrafada cresceu 23% em relação ao ano anterior, somando 4,32 bilhões de litros. Se computadas outras formas de consumo, como ingestão na fonte e utilização na indústria de bebidas e alimentos, o volume sobe para 4,7 bilhões de litros. Em 2003 o consumo anual chegou a 5,1 bilhões de litros. Em 2008, o Brasil foi o quarto maior consumidor de água mineral, logo atrás dos Estados Unidos, México e China.

Segundo informações da página do BNDES - Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social (2000), no Brasil, a água engarrafada compõe a quinta maior categoria de bebidas (em volume), estando à frente de

sucos (em pó e concentrados) e vinhos, vindo atrás de refrigerantes, leite, cerveja e café solúvel e, ao longo desta década, é um dos setores que vêm proporcionando as maiores taxas de crescimento entre todas as categorias.

Nesse contexto, a água mineral natural deve apresentar qualidade que garanta ausência de risco à saúde do consumidor, devendo ser captada, processada e envasada obedecendo às condições higiênico-sanitárias e as boas práticas de fabricação. As operações de captação, adução, elevação mecânica, armazenamento, filtração, envase, adição de CO₂, transporte e manuseio não devem alterar sua composição original (Agência Nacional de Vigilância Sanitária - ANVISA 2008).

Para manter a qualidade da água mineral, é primordial que esta esteja acondicionada em uma embalagem que a proteja de contaminações, evitando que elementos externos interajam com a mesma, devendo também apresentar uma boa imagem do produto junto ao consumidor.

Contudo, enquanto a água para abastecimento em geral é controlada regularmente por entidades certificadas e realizadas análises rotineiras para uma gama de contaminantes potenciais, as águas envasadas possuem testes com menos abrangência e com menor frequência. Além de que, as diretrizes legais, que regulam a qualidade da água para abastecimento, geralmente não se aplicam as águas envasadas, tornando difícil avaliar os reais riscos de uma exposição aos contaminantes nocivos presentes nas bebidas envasadas. (Shotyk, 2009).

Nesse contexto, tem sido observado, nos últimos anos, um aumento no número de micropoluentes encontrados em águas engarrafadas, dentre eles, o antimônio, utilizado como o principal catalisador (na forma de Sb₂O₃) na fabricação de garrafas plásticas de polietileno tereftalato (PET) (Suzuki, 2000; Shotyk, 2006; Shotyk e Rachler, 2007; Keresztes, 2009). Estudos recentes têm evidenciado ainda variações crescentes de concentrações de antimônio lixiviado do plástico tipo PET para a água envasada, concentrações estas que podem aumentar de acordo com o tempo de armazenamento. Os valores encontrados têm variado entre 0,005 a 40,5 µL⁻¹ (Shotyk, 2006; Shotyk e Krachler, 2007; Shotyk e Krachler, 2009). Como as garrafas de plástico PET são utilizadas para armazenamento de água potável, torna-se importante entender os fatores ambientais que podem influenciar na liberação de antimônio do plástico para a água.

O composto Sb_2O_3 , utilizado pela indústria de garrafas tipo PET como um retardante de chama, pode ser classificado como poluente emergente. Este representa uma classe de diferentes produtos químicos que estão sendo colocados no mercado a fim de contribuir para a melhoria da qualidade de vida da população, mas, da maneira que estão disponibilizados, podem interferir na saúde dos seres vivos. Esses poluentes emergentes, também chamados de micropoluentes, cujas concentrações são encontradas no meio ambiente na ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$ a ng L^{-1} , podem também ser considerados como desreguladores endócrinos, que são substâncias químicas que podem interferir no funcionamento natural do sistema endócrino de espécies animais, incluindo os seres humanos. Alguns efeitos citados na literatura, tais como diminuição na eclosão de ovos de pássaros, peixes e tartarugas; feminização de peixes machos; problemas no sistema reprodutivo em peixes, répteis, pássaros e mamíferos, e alterações no sistema imunológico de mamíferos marinhos, têm sido associados à exposição de espécies de animais a esses desreguladores. Em seres humanos, esses efeitos incluem a redução da quantidade de esperma, o aumento da incidência de câncer de mama, de testículo e de próstata (Jardim, 2007).

Os efeitos dos desreguladores endócrinos no meio ambiente não dependem somente das suas concentrações, mas também de outros fatores, tais como, lipofilicidade, persistência, bioacumulação, tempo de exposição, mecanismos de biotransformação e de excreção, etc. Algumas substâncias presentes no meio ambiente sofrem biotransformação, resultando em metabólitos ou subprodutos igualmente ou até mais danosos que os compostos originais. A água potável é outra significativa fonte de exposição a desreguladores endócrinos. As águas superficiais e de subsolo, principais fontes de água potável, podem ser contaminadas pela infiltração de substâncias químicas através do solo, na agricultura ou mesmo em áreas urbanas, ou no descarte de efluentes industrial e doméstico, sendo que muitas dessas substâncias não são removidas pelos processos convencionais de tratamento de água (Bila, 2007).

Na Tabela 1, são mostrados os valores máximos permitidos (VMP) para antimônio em água potável e envasada, segundo órgãos regulamentadores de diversos países (Güler, 2007). Nessa tabela, também podem ser observados os valores contidos no Regulamento Técnico para Águas Envasadas da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA, 2008) e na Portaria 518/2004 do

Ministério da Saúde, que estabelece padrões de potabilidade para águas destinadas ao abastecimento público no Brasil.

Tabela 1. Valores Máximos Permitidos de antimônio para água potável e envasada segundo diversos países e órgãos regulamentadores.

Agência ou Órgão	EEC ^a 1998	OMS 1998	U.S.E PA 2002	IBWA ^b 2003	FDA ^c 2003	Legislação Brasileira	
						ANVISA (2008)	Portaria 518/MS (2004)
Tipo de Água	Potável	Potável	Potável	Envasada	Envasada	Envasada	Potável
Concentração de Sb (mg L ⁻¹)	0,005	0,018	0,006	0,006	0,006	0,004	0,005

1.5 Embalagens de Polietileno Tereftalato (PET)

Desde 1990, o consumo de água potável engarrafada aumentou mais de 125% no mundo (Gerald, 2007). Nos países com mercados emergentes no consumo de água mineral, o Policloreto de Vinila -PVC e o Polietileno Tereftalato - PET são as embalagens mais utilizadas. No Brasil, 70% da água é envasada em PVC, mas o PET já está tendo sua participação aumentada, especialmente em água com gás. Este produto exige esse tipo de embalagem, pois, além do acabamento, transparência, brilho e flexibilidade de moldes, o PET também apresenta resistência interna à pressão e retarda a perda do gás carbônico (Shotyk, 2006).

Os recipientes de PET utilizados atualmente para envase de água mineral são produzidos pela polimerização do ácido tereftálico (monômero derivado do petróleo) com etileno glicol; os catalisadores utilizados na fabricação das embalagens plásticas podem ser de antimônio, titânio ou germânio. Como os catalisadores de germânio são mais caros do que os de antimônio, as indústrias responsáveis pela produção de mais de 90% do PET fabricado em todo o mundo utilizam o antimônio como catalisador (Skotyk, 2006).

Apesar da comercialização de água mineral em garrafas PET remontar várias décadas, a determinação da natureza e extensão das substâncias tóxicas

^a EEC, União Europeia; ^b IBWA, Associação Internacional de Água Envasada; ^c FDA, Agência Federal de Alimentos e Fármacos dos EUA.

que podem migrar dos frascos para a água só foi alcançada com o desenvolvimento de técnicas analíticas modernas, sendo que, nos estudos preliminares sobre o possível efeito da lixiviação do material da garrafa para a água, não foi avaliado (Misund, 1999). Em outro estudo (Greathouse e Craun, 1978), afirma-se que 38% da ingestão Sb total de um adulto (cerca de 7,4 mg Sb / dia) viria da água envasada.

Estudos recentes, realizados na Europa e Canadá, evidenciaram a presença de antimônio em águas para consumo, enfocando a determinação da concentração desse elemento nesse tipo de amostra. Essas análises tornam-se particularmente relevantes considerando-se a possível lixiviação do antimônio contido nas embalagens PET durante o período de armazenamento do produto. Desse modo, a embalagem torna-se uma possível fonte de contaminação (Shotyk, 2006).

Shotyk e colaboradores (2006) publicaram um artigo recente comparando o resultado obtido em uma amostra de água prístina, i.e., de ambiente não impactado, com valores encontrados após seu armazenamento em uma embalagem PET. Constatou-se que, antes do armazenamento, a amostra continha $2,2 \pm 1,2 \text{ ng L}^{-1}$ de antimônio e, depois de 37 dias, a concentração passou a ser de $50 \pm 17 \text{ ng L}^{-1}$. Após 6 meses, a concentração de Sb alcançou o valor de 566 ng L^{-1} , mesmo tendo sido mantida sob refrigeração. Foi observado, portanto, um aumento considerável na concentração de antimônio com o passar do tempo.

Esse mesmo estudo comparou ainda amostras envasadas em embalagens de PET e vidro. Os resultados evidenciaram que realmente houve uma lixiviação do antimônio proveniente do PET em comparação ao vidro, devido principalmente à presença de resíduos do catalisador Sb_2O_3 utilizado na fabricação do polímero.

Em trabalho publicado mais recentemente, Shotyk e Krachller (2007) analisaram 132 marcas de água envasadas em PET provenientes de 28 países e compararam os resultados após 6 meses de estocagem. Todas as amostras comprovaram aumento na concentração com o tempo, evidenciando mais uma vez a lixiviação do Sb a partir da embalagem. No entanto, a velocidade de lixiviação não foi a mesma em todas as amostras. Em 14 marcas de água engarrafadas no Canadá, a concentração de Sb aumentou 19% após 6 meses de estocagem e, em 11 marcas provenientes de países europeus, aumentou em até 90%. Águas

engarrafadas na França apresentaram, em média, 725 ng L⁻¹ na primeira análise e 1510 ng L⁻¹ quando estocadas por 6 meses à temperatura ambiente.

Uma marca proveniente do Peru apresentou 2570 ng L⁻¹ de Sb e outras duas marcas, produzidas na Europa e adquiridas em Hong Kong, apresentaram valores de 1650 e 1990 ng L⁻¹. Esses resultados estão próximos aos valores máximos aceitos pela legislação japonesa, a mais rigorosa quanto a esse aspecto, cujo valor é de 2000 ng L⁻¹.

Outro trabalho bastante recente, desenvolvido por Westerhoff e colaboradores (2007), relata igualmente um aumento na velocidade de lixiviação do antimônio da embalagem PET para a água após sua exposição a uma temperatura igual ou superior a 60°C; valores estes, segundo os autores, que podem ser alcançados dentro de automóveis e garagens no sudoeste dos Estados Unidos, assim como em outras regiões do nosso planeta. Também foram realizados experimentos considerando o tempo de exposição à luz solar, porém foi observado um aumento de 5 a 10% na concentração de Sb, o qual não foi considerado estatisticamente significativo.

Em outro estudo, realizado na Turquia, por Güler (2007), foram pesquisadas 189 marcas de águas naturais, minerais e potáveis. A composição química das marcas de água para todos os parâmetros foram comparadas com os níveis máximos de contaminantes impostos pela legislação turca. Destes resultados, 23,8% das amostras de água mineral engarrafada, 28,6% amostras de águas naturais e 54,5% de água potável tinham um valor de concentração de Sb igual ou maior que as concentrações máximas admissíveis estabelecidas pela legislação Turca que é de 5 µg L⁻¹.

Em outro estudo realizado por Shotyk e Krachler (2007), no Canadá, foi constatado que 42 águas minerais possuíam a média de 320 ng L⁻¹ de Sb, valores que são cerca de cem vezes superiores à média de abundância de Sb em águas subterrâneas intactas da província de Ontário, naquele país. Na Europa, em estudo realizado com 56 marcas de água engarrafada, a média de concentração de Sb determinada foi de 165 ng L⁻¹, valores que também são elevados em relação à sua abundância em águas subterrâneas. Um outro estudo, envolvendo a presença de Sb em água engarrafada, realizado no Japão, relata níveis de Sb abaixo do limite de detecção para ICP-MS (500 ng L⁻¹), em 16 das 55 marcas de água analisadas.

No ano de 2009, um novo estudo, realizado em 28 países, incluindo o Brasil, foi publicado pelo mesmo grupo. Nas 132 marcas de águas engarrafadas, todas envasadas em embalagens do tipo PET, foram analisados por ICP-MS vários tipos de metais traço, potencialmente prejudiciais à saúde, como Ag, Be, Li, Ge, **Sb**, Sc, Te, Th, U e que não são regularmente monitorados por parte dos órgãos responsáveis em águas envasadas, pois não existe um controle rígido de análises para elementos traços, tornando difícil avaliar os reais riscos de uma exposição aos contaminantes nocivos encontrados nesse tipo de bebida. Nesse estudo, foi constatado que os recipientes utilizados para o armazenamento de águas engarrafadas podem contribuir para o aumento da concentração desses metais traço a níveis acima do limite estabelecido para consumo humano de acordo com U.S. EPA e a OMS.

Com os elementos citados anteriormente, foram realizados experimentos para se verificar a possível lixiviação para a água oriunda de diferentes tipos de garrafas como de aço inoxidável e alumínio. Os valores encontrados especificamente para Sb foram predominantemente provocados pela lixiviação desse elemento a partir da embalagem do tipo PET e cerca de duas ordens de grandeza maiores que aqueles encontrados nas águas oriundas das nascentes dessas regiões. A taxa de liberação de metais traço a partir de frascos metálicos foi ligeiramente baixa, com exceção dos valores de Sb e Te que superaram os valores internacionais em 5 a 11 vezes, respectivamente. Apesar dos níveis de metais traço encontrados nas águas engarrafadas estarem abaixo dos atualmente considerados como prejudiciais à saúde humana, estudos mostram que os riscos tendem a aumentar através do consumo prolongado de tais águas e ressaltam ainda a importância na escolha de embalagens a fim de evitar a contaminação de bebidas com essas substâncias.

Um outro trabalho nesse mesmo contexto foi realizado por Hansen e Pergantis (2006). Eles avaliaram a lixiviação de Sb em sucos de frutas armazenados em garrafas (PET), devido principalmente ao fato do ácido cítrico, um dos principais constituintes dos sucos cítricos, ser usado como uma forma eficiente de extração e preservação do estado de oxidação do Sb. Nesse estudo, as concentrações de Sb total foram medidas pelo ICP-MS em uma ampla linha de sucos carbonatados e não carbonatados disponíveis comercialmente. Foram feitas análises em sucos de laranja e limão, e também em água potável. Foram

selecionados sucos de diferentes tipos de embalagens: caixas, vidros, latas de alumínio e do tipo PET. Os valores de Sb total, encontrados nos sucos, foram de $0,07 \pm 0,06 \mu\text{g Sb L}^{-1}$ para sucos em caixas, $0,28\text{--}0,3 \mu\text{g Sb L}^{-1}$ para sucos em recipientes de vidro e de $0,24\text{--}0,56 \mu\text{g Sb L}^{-1}$ para embalagens de alumínio. Já para sucos contidos em embalagens do tipo PET as concentrações variaram de 0,28 a $1,05 \mu\text{g Sb L}^{-1}$, concentrações essas que foram relativamente elevadas se comparadas com os sucos armazenados em outros tipos de embalagens, porém, com valores ainda abaixo daqueles recomendados para água potável de acordo com as principais legislações vigentes.

Foram encontrados ainda, nesse mesmo estudo, concentrações crescentes de Sb conforme se aproximava a data de validade do produto, indicando assim que as principais quantidade de Sb presentes nos sucos armazenados em recipientes do tipo PET dependem do material da embalagem e ainda do tempo de armazenamento. Porém, não se pode afirmar que essa relação seja direta, devido a diversos fatores que podem afetar a lixiviação do Sb do frasco para o suco, como composição química do produto, pH, condições de armazenamento e qualidade de garrafa.

Um outro parâmetro avaliado foi a temperatura. Ao serem colocadas algumas garrafas em estufa a 50°C para acelerar a migração de Sb, observou-se que para sucos não carbonatados não houve variação significativa nas concentrações de Sb lixiviados com até 10 dias de aquecimento. Porém, ao serem submetidos sucos carbonatados a essa mesma temperatura em exposição de até 11 dias, as concentrações de Sb lixiviado para espécies trivalentes passa de uma média de $0,2 \mu\text{g L}^{-1}$ para $0,6 \mu\text{g L}^{-1}$, e para Sb pentavalente, de uma média inicial de aproximadamente 0,0, chegando ao máximo de $0,2 \mu\text{g L}^{-1}$. Já para Sb total a média vai de 0,3 inicial para 1,2 ao final de 11 dias, correspondendo a um aumento percentual de 300% para Sb(III) e 400% para Sb total para algumas embalagens. Destaca-se ainda que a maior migração foi dada pela forma trivalente, a mais tóxica das duas espécies inorgânicas de antimônio.

Um estudo recentemente, realizado por Keresztes e colaboradores (2009), apresentou a lixiviação de Sb de embalagem de polietileno tereftalato (PET) em 10 diferentes marcas de bebidas carbonatadas e não-carbonatadas de água mineral húngara. As análises foram verificadas por plasma indutivamente acoplado a espectrometria de massa.

Os valores de concentração de Sb, encontrados no material da embalagem PET, variaram entre 210 e 290 mg/kg. Já as concentrações de Sb em água mineral foram menores em amostras não carbonatadas para o mesmo tempo de armazenamento. Foram realizados também estudos sobre a influência do tempo de armazenamento (10-950 dias), da temperatura (22°C -70°C), iluminação (no escuro e com 23 lâmpadas de 116 W), em frascos de diferentes capacidades (0,5, 1,0 e 1,5 L). As principais conclusões desses estudos foram que a concentração de Sb, em amostras de água provenientes diretamente da fonte ou armazenadas em garrafas de vidro, ficou próxima do limite de detecção da técnica utilizada ($0,7 \mu\text{g L}^{-1}$), porém, para amostras recém-embaladas a concentração de Sb variou entre $0,03 \mu\text{g L}^{-1}$ e $0,09 \mu\text{g L}^{-1}$ e as concentrações de Sb em água mineral armazenada no escuro aumentaram, mesmo mantida em temperatura ambiente.

Inicialmente, o aumento da concentração de Sb em função do tempo de armazenamento deu-se relativamente rápido nos valores lixiviados de Sb e, com o tempo, ocorreu uma saturação nas quantidades de antimônio que migraram da garrafa para a água. Foi constatado ainda que, mesmo após 3 anos de estocagem, a concentração de Sb na água não foi superior a $1 \mu\text{g L}^{-1}$ e que a concentração de Sb na água armazenada depende da relação superfície/volume de água. Portanto, o armazenamento em pequenas garrafas resulta em maior concentração de Sb.

1.6 Técnicas Analíticas para a Determinação de Antimônio

A área de desenvolvimento analítico para a determinação de traços e ainda da especiação de compostos antimônio tem aumentado muito durante os últimos cinco anos, existindo poucos estudos relatados antes da década de 90 (Emons, 2001). Esse aumento para a química analítica do antimônio e seus compostos pode ser parcialmente atribuído ao fato de que os efeitos potencialmente prejudiciais de Sb foram reconhecidos por diversas autoridades. Ele foi listado como um poluente prioritário pela U.S. EPA e União Europeia (Emons, 2001).

A determinação de Sb em diversos tipos de matrizes pode ser realizada por várias técnicas analíticas, com diferentes limites de detecção e desempenhos. Em geral, as técnicas mais utilizadas na determinação de Sb em níveis traço estão relacionadas à geração de hidretos voláteis e determinadas por meio de

espectrometria com fonte de plasma acoplado indutivamente, com detecção por espectrometria de massas (ICP-MS) e ótica (ICP-OES), além da espectrometria de absorção atômica (EAA).

A espectrometria de fluorescência atômica acoplada à geração de hidretos tem recebido uma atenção crescente por causa da sua adequação para a determinação de Sb em níveis residuais devido a sua alta sensibilidade, intervalos (4-6 ordens de magnitude), simplicidade e baixo custo instrumental (Chen, 2003; Zhang, 2005). Os limites de detecção obtidos para Sb são comparáveis àqueles relatados por ICP-MS.

Outros tipos de técnicas, utilizadas juntas ou combinadas com pré-concentração ou etapas de geração de hidretos, para a determinação de Sb total em diferentes tipos de matrizes, incluem: plasma induzido, espectrometria de emissão atômica (MIP-AES) (Dietz, 1999), análises por ativação de nêutron (NAA) (Dorea, 1990), fluorescência de espectrometria raios-X (XRF) (Haffer, 1997) e fluorescência induzida por laser (Pacquette, 2001). Progressos importantes em técnicas de espectrometria atômica foram alcançados devido às melhorias na instrumentação, bem como no uso de novas metodologias na preparação da amostra.

A utilização de injeção em fluxo, miniaturização e automação dos processos têm desempenhado um papel importante para aumentar a sensibilidade, seletividade, melhorar o desempenho, facilitar o controle de contaminação e reduzir o tempo de análise, no entanto, eles não são seletivos suficientes para realizar análises de rotina. Além disso, se o objetivo é realizar especiação de antimônio em amostras reais, a separação prévia e pré-concentração são necessárias, etapas essas que aumentam o tempo de trabalho e envolvem manipulação adicional de amostras, podendo dar origem a erros e contaminação (Filela, 2002).

As técnicas hífenadas representam uma tendência atual no desenvolvimento de metodologias analíticas, entre as quais se destacam a eletroforese capilar com espectrometria de massas com fonte de plasma acoplado indutivamente (CE-ICP-MS), cromatografia líquida de alta eficiência com espectrometria de fluorescência atômica com geração de hidretos (HPLC-HG-AFS) e a cromatografia líquida de alta eficiência com espectrometria de absorção atômica e geração de hidretos (HPLC-HG-AAS). Porém, mesmo utilizando

técnicas analíticas bastante sensíveis e com baixos limites de detecção, existem inúmeras dificuldades associadas à determinação de compostos de antimônio, devido basicamente à química desse elemento. Um dos motivos relatado por vários pesquisadores seria a baixa eficiência na extração na maioria das matrizes de compostos de antimônio (Ulrich, 1998; Zheng., 2000). Outros problemas relatados seriam a falta de estabilidade dos compostos de Sb ao longo de toda a análise (secagem, extração, separação e detecção) e ainda métodos de preservação das espécies de antimônio que não estão completamente esclarecidos.

Um estudo realizado por Krachler e colaboradores (2000) revelou que a forma trivalente é facilmente oxidada dentro de algumas horas para a forma pentavalente, levantando a questão de saber se as concentrações de Sb(V), encontradas em matrizes que contêm antimônio, foram superestimados devido à oxidação de Sb(III) para Sb(V) durante a manipulação da amostra. Estudos sobre a estabilidade das soluções, contendo Sb(III), mostraram que a forma trivalente manteve-se estável em soluções aquosas com $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido láctico ou $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido cítrico, armazenadas em frascos de polietileno por 12 meses até a 40°C (Gomez, 2000). Entretanto, a oxidação do Sb(III) para Sb(V) ocorreu em $0,06 \text{ mol.L}^{-1}$ de ácido acético após um mês, mesmo quando as amostras foram armazenadas a 4°C . Geralmente, vidros (seringas para a injeção de solução Sb, em colunas de cromatografia, e garrafas para fases móveis) devem ser evitados sempre que possível, para reduzir o risco de contaminação do conjunto analítico com Sb (Lintschinger, 1998; Krachler, 2000).

1.6.1. Técnicas Eletroquímicas para a Determinação de Antimônio

Uma alternativa às técnicas espectrométricas são as técnicas eletroanalíticas, tais como aquelas baseadas na voltametria. Nelas, as informações sobre o analito são obtidas pela medida da corrente em função de um potencial aplicado à célula eletroquímica, que possibilita a polarização do eletrodo de trabalho, geralmente, um eletrodo de gota pendente de mercúrio (Aleixo, 2003). Nesse caso, a corrente gerada no eletrodo é monitorada em função de uma varredura sistemática de potencial, proporcionando uma curva de registro de corrente em função do potencial, chamada de voltamograma. A magnitude da

corrente é proporcional à concentração do analito, possibilitando uma determinação analítica precisa e representativa. Deve-se destacar que esta técnica proporciona a determinação de metais em várias faixas de concentração, que podem abranger desde nanomol por litro até picomol por litro, principalmente quando são empregadas as técnicas de redissolução, em que é realizada a eletrodeposição da espécie de interesse em uma etapa chamada de pré-concentração eletroquímica (Aleixo, 2003).

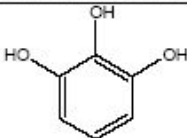
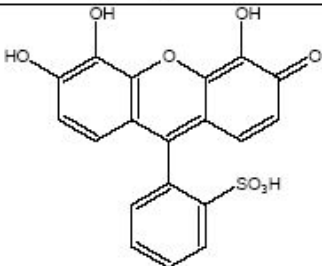
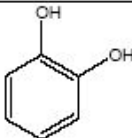
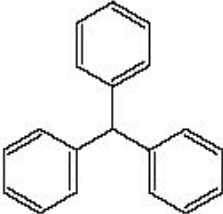
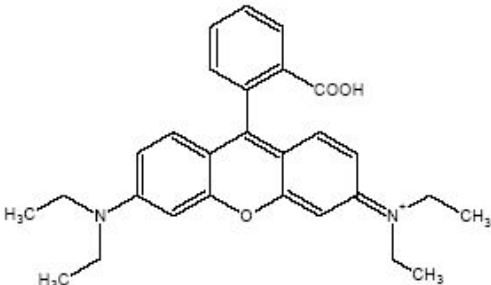
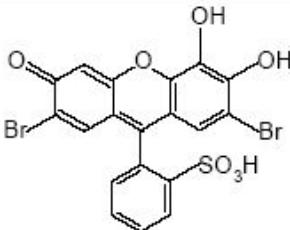
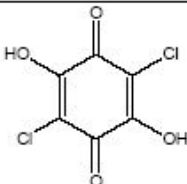
Uma grande vantagem dessas técnicas consiste na possibilidade da medida ser realizada diretamente na amostra sem necessidade de etapas de pré-tratamento ou de separações prévias, além do curto tempo na realização das análises, baixo custo da instrumentação e dos materiais utilizados, se comparados às técnicas cromatográficas e espectroscópicas, e à baixa sensibilidade que essa técnica representa em relação à presença de interferentes (Avaca, 2003).

Os métodos voltamétricos de análise apresentam ainda uma grande sensibilidade na determinação do antimônio em matrizes aquosas. De especial interesse são os métodos voltamétricos que envolvem uma etapa de pré-concentração eletroquímica do antimônio, onde o Sb(III) é primeiramente depositado no eletrodo de trabalho e posteriormente redissolvido para a solução durante a varredura de potencial. Essas técnicas são conhecidas como voltametria de redissolução (catódica ou anódica). Na determinação de compostos de antimônio por voltametria, as técnicas mais empregadas são a voltametria de redissolução anódica (ASV) (Pamela, 1994; Filella, 2002; Locatelli, 2004) e a voltametria de redissolução catódica (CSV) (Capodaglio, 1987), empregando, respectivamente, eletrodo de ouro e de mercúrio como eletrodos de trabalho.

Na maioria dos eletrodos de trabalho disponíveis, apenas o Sb(III) é eletroativo. Portanto, métodos voltamétricos, de modo geral, envolvem a quantificação de Sb(III) e Sb total, com a redução prévia do Sb(V) para Sb(III). A voltametria adsortiva de redissolução tem sido usada na determinação de antimônio através do acúmulo deste na presença de diferentes agentes complexantes, na superfície do eletrodo de mercúrio (González, 2007; Wagner, 1996). Muitos são os agentes utilizados na complexação com antimônio, dentre eles estão o pirogallol (González et al, 2007), vermelho de pirogallol (Guo, 2005), catecol (Capodaglio, 1987), trifenilmetano (Brainina e Tchernyshova, 1974), rodamina B (Trivelin, 2006), vermelho de bromopirrogallol (Rath, 1997) e ácido

cloranílico (Wagner,1996). Os principais agentes complexantes empregados na determinação de antimônio por diferentes métodos estão apresentados na Tabela 2 (Doreto, 2008).

Tabela 2. Estrutura química dos agentes complexantes empregados na determinação de antimônio por diferentes métodos.

Agente complexante	Formula estrutural
Pirogalol	
Vermelho de Pirogalol	
Catecol	
Trifenilmetano	
Rodamina B	
Vermelho de Bromopirogalol	
Ácido Cloranílico	

1.6.2. Métodos Adsorptivos de Redissolução

São baseados na utilização de pequenos eletrodos, mais comumente o de gota pendente de mercúrio, sendo esse eletrodo imerso em uma solução contendo o analito e mantida sob agitação por vários minutos. Então, a deposição do analito ocorre pela adsorção física na superfície do eletrodo, e não pela deposição eletrolítica. Após o acúmulo de uma quantidade suficiente, a agitação é interrompida e o material depositado é determinado por medidas voltamétricas de pulso ou de varredura linear. A informação quantitativa é baseada na calibração com soluções padrão que são tratadas da mesma forma que as amostras (Skoog, 2006). Com boa agitação, a adsorção é rápida e são requeridos apenas de 1 a 5 minutos para se acumular quantidades suficientes de analito em análise de soluções com concentrações variando de 10^{-7} mol L⁻¹ a 10^{-9} mol L⁻¹.

O principal método voltamétrico utilizado em estudos para determinação e especiação de antimônio em águas naturais é a Voltametria de Redissolução Anódica (ASV) (Lanza, 1983; Bond et al, 1998; Quentel e Filella, 2002), e a Voltametria de Redissolução Catódica (VRC) (Van Den Berg, 1987; Wagner, 1996; Sander, 1999; González, 2007). Na ASV, o eletrodo de trabalho se comporta como um cátodo durante a eletrodeposição e como um ânodo durante o processo de redissolução, no qual o analito é oxidado à sua forma original. O princípio do método consiste em aplicar um potencial de deposição mais catódico que o potencial de meia-onda dos metais a serem determinados, etapa que é seguida de uma varredura de potencial no sentido anódico para oxidar o metal reduzido no eletrodo de volta para a solução. A ASV só pode ser usada para determinar metais que apresentem solubilidade apreciável em mercúrio (Monk et al, 2001).

Os métodos baseados na redissolução também podem fornecer informações quantitativas com excelentes limites de detecção e elevada sensibilidade analítica (Shams et al, 2004).

Uma das grandes vantagens dos métodos baseados na redissolução frente aos demais métodos eletroquímicos, está relacionada com as propriedades eletroquímicas do complexo formado, que possibilita uma maior sensibilidade. Esta característica é muito importante para a determinação de íons metálicos em águas naturais, pois, nestes ambientes, as concentrações das espécies de interesse encontram-se na faixa de traços. O método proporciona bons resultados para a

determinação de molibdênio (VI), urânio(VI), vanádio(V) e antimônio(III) (Sander,1999; Locatelli e Torsi, 2004). Além disso, resultados ainda melhores são obtidos em eletrodo de gota de mercúrio em comparação à utilização de eletrodo de filme de mercúrio (Scarano, 1991). A voltametria adsortiva de redissolução também tem sido utilizada com a formação de complexos entre o analito e um agente complexante, cuja função é de formar um complexo eletroativo que possa ser adsorvido na superfície do eletrodo, eliminando possíveis interferências, tais como as de cobre e bismuto, na determinação de Sb, sendo possível empregar diferentes ligantes, conforme mostrado na Tabela 2, para este fim.

Em estudo realizado por Waller e Pickering (1994), utilizou-se a voltametria de redissolução anódica por pulso diferencial (DPASV) com eletrodo de mercúrio. Foi utilizado HCl como eletrólito suporte e as correntes de picos obtidos variaram com a concentração de HCl adicionado. Estudou-se também a utilização de tampão como eletrólito suporte, nessas condições, o limite de detecção para Sb (III) foi de cerca de 600 nmol.L^{-1} , ou seja, muito menos sensível do que usando sistemas com HCl.

Em outro estudo, realizado por Chang-li Zhou e colaboradores (1998), foi determinada a forma trivalente de antimônio por voltametria adsortiva de redissolução catódica, empregando como complexante o 2,3,4,5,7-pentahidroxiflavona (Morin). O eletrodo utilizado foi o de gota estática de mercúrio (SMDE) e como eletrólito suporte, o ácido cloroacético em pH 2. As condições utilizadas para esta análise foram: potencial de pico $0,51 \text{ V vs. SCE}$, potencial de acumulação de $-0,25 \text{ V}$ e velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} .

Wagner e colaboradores (1998) empregaram a voltametria adsortiva de redissolução na determinação de antimônio em ambos estados de oxidação, utilizando o ácido cloranílico como agente complexante. Os autores relatam que o antimônio trivalente pode ser determinado mediante aplicação de um potencial de deposição de $+0,1 \text{ V}$ em pH 3,0 e o antimônio pentavalente, em um potencial de deposição de $-0,5 \text{ V}$ em pH 1,0.

Bond e colaboradores (1998) determinaram a concentração de ambos os estados de oxidação do antimônio (III e V) por voltametria de redissolução anódica (DPASV) com varredura de pulso diferencial, utilizando o ácido clorídrico concentrado como eletrólito suporte. A forma pentavalente foi determinada pela diferença entre o Sb total e o Sb(III). A princípio, o Sb (III) poderia ser determinado

por DPASV e o antimônio V por DPAdSV. No entanto, utilizando o método DPAdSV com eletrólito na presença de zinco, a determinação do antimônio trivalente sofreu pouca interferência quando o antimônio pentavalente está presente. Já para a determinação do Sb V, houve interferência devido a presença do antimônio (III). Somente com a utilização combinada de ambas as técnicas, DPASV e DPAdSV, houve a seletividade necessária para que fosse atingida uma determinação de antimônio completamente livre de interferências para cada estado de oxidação.

O limite de detecção e a faixa linear foram $7 \cdot 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$ e $1,0 \cdot 10^{-9}$ a $3,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ de Sb (III), respectivamente, e o tempo de acumulação foi de 2 minutos. Este método foi aplicado para a determinação de Sb (III) em amostras de aço e bronze com resultados satisfatórios.

Sander e colaboradores (1999) propuseram a determinação de quatro elementos simultaneamente: molibdênio, antimônio, vanádio e urânio em água marinha e potável, por voltametria adsorptiva de redissolução anódica (AdSV), utilizando como complexante o ácido cloroanílico (2,5-dicloro-4,6-dihidroxi-1,3-benzoquinona) numa concentração de $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ para se obter uma melhor resolução de pico. O potencial de acumulação foi de 50mV e o limite de detecção para a espécie de antimônio trivalente foi $0,27 \mu\text{g L}^{-1}$.

Em um estudo realizado por Quentel e Filella (2002), foi desenvolvido um método simples e rápido para a determinação de concentrações traço de Sb (III) e Sb (V) também para água marinha por voltametria de redissolução anódica por pulso diferencial. Foi utilizado HCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ para Sb (III) e 5 mol L^{-1} , HCl para Sb total. O limite de detecção para o Sb(III) foi de 11 ng L^{-1} , obtido num tempo de deposição de 10 minutos, sendo necessário para isso a eliminação de matéria orgânica.

Segundo Bond e colaboradores (1998), em seus estudos, constataram que o complexo Sb(III)-CAA acumula-se em 100 mV vs Ag/AgCl ($5 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em pH 3) e para o Sb(V) a acumulação ocorre em -500 mV em pH 1. O antimônio pentavalente, mesmo não sendo eletroativo no eletrodo de mercúrio, pode ser determinado através da voltametria de redissolução quando é complexado com ácido cloranílico, utilizando para tanto a voltametria adsorptiva de redissolução e a técnica de onda quadrada (SWAdSV).

Nessa técnica, a medida de corrente é feita amostrando-se a mesma duas vezes durante cada ciclo da onda quadrada: uma vez no final do pulso direto e a outra, no final do pulso reverso. A técnica minimiza a corrente capacitiva em razão de sua diminuição mais rápida do que a corrente faradaica, fazendo-se a amostragem da corrente perto do final da duração do pulso, como no caso da técnica de pulso diferencial. A diferença da corrente entre as duas amostragens é registrada em função da rampa de potencial, que se dá na forma de degraus. De modo semelhante à técnica de pulso diferencial, a voltametria de onda quadrada produz picos de corrente para processos faradaicos, cujas alturas são proporcionais à concentração da espécie eletroativa (De Souza, 2003).

Na voltametria de onda quadrada moderna, usa-se o eletrodo de mercúrio no modo estático. Neste eletrodo, a gota é formada rapidamente de tal modo que ela permanece com tamanho constante durante todo o tempo da medida experimental, não apresentando os problemas de variação na área superficial que ocorrem com o eletrodo gotejante de mercúrio. Quando se considera a utilização desse tipo de eletrodo, a maior vantagem da Voltametria de Onda Quadrada (SWV) é a possibilidade de se promover, dependendo da frequência, uma varredura completa do potencial durante o tempo de vida da gota, reduzindo consideravelmente o tempo necessário à realização do experimento, quando comparado com as tradicionais técnicas voltamétricas e a manipulação do mercúrio dispensada após o experimento.

Quanto às frequências usadas em voltametria de onda quadrada, elas encontram-se tipicamente na faixa de 1 a 400 Hz. Dentro desta faixa de frequências, as medidas podem ser feitas com velocidades cem vezes maiores ou mais que nas técnicas de pulso (Aleixo, 2003).

Dentre as importantes vantagens apresentadas pela SWV, podemos destacar a possibilidade de se obter correntes de pico bem definidas em experimentos executados em alta velocidade de varredura, melhorando, assim, a sensibilidade da técnica. Além disso, por tratar-se de uma técnica de pulso, a corrente faradaica pode ser coletada em um intervalo de tempo adequado para que a contribuição da corrente capacitiva tenha sido minimizada.

Uma outra vantagem apresentada pela SWV é a redução no ruído de fundo por meio de varreduras repetitivas. Além disso, ainda é possível, pela observação dos sinais das varreduras direta e inversa, obter-se as informações análogas

àquelas resultantes da utilização da voltametria cíclica, porém com uma sensibilidade maior devido à minimização da contribuição da corrente capacitiva. A velocidade efetiva para uma análise por SWV é dada em função do incremento de varredura de potencial e a frequência de aplicação dos pulsos de Potencial ($f\Delta E$ s). Sendo assim, tempos experimentais muito curtos podem ser obtidos utilizando-se frequências moderadas, de maneira que os dados encontrados possam oferecer informações sobre a cinética do processo eletródico, já que habitualmente são sugeridas velocidades de 2 V.s^{-1} para estudos cinéticos, o que é facilmente obtido com a utilização da SWV(Souza, 2003).

2. OBJETIVOS

Não obstante existirem evidências de ocorrência de enriquecimento nas concentrações de antimônio em amostras de água mineral envasadas nas diferentes regiões do globo, essa questão tem sido pouco enfocada em nosso país, onde cresce, a cada ano, o consumo desse tipo de produto. Dessa forma, é evidente a necessidade de desenvolver e aprimorar protocolos analíticos, visando avaliar a presença e realizar determinação das concentrações de antimônio nesse tipo de amostra.

O principal objetivo deste trabalho consiste na determinação de antimônio em águas minerais envasadas, através da realização de um estudo que possibilite verificar a migração do Sb a partir do material que compõe a embalagem, marcadamente garrafas do tipo PET. Além disso, pretende-se buscar uma melhor compreensão dos fatores ambientais, como temperatura, tempo e condições de estocagem e armazenamento, que podem influenciar o processo de lixiviação do antimônio da garrafa PET para a água.

Para alcançar tais objetivos, foi implantado um método analítico voltado para a determinação de antimônio, empregando-se a voltametria de redissolução adsortiva.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Técnicas limpas

Como esse trabalho envolve o estudo de um semimetal em concentrações traço em águas envasadas, foram adotados procedimentos baseados em técnicas limpas validados internacionalmente (U.S. EPA, 1996 e Campos *et al.*, 2002). Tais procedimentos visam minimizar possíveis contaminações durante todas as etapas de manuseio das amostras, desde a abertura da embalagem até o momento final de análise (Scheffer, 2007).

Inicialmente, todo material a ser utilizado na análise é previamente descontaminado através da imersão em banhos de detergente diluído a 5% e os materiais (balões volumétricos, células voltamétricas, espátulas, etc) permanecem até a sua utilização, imersos em banho de ácido nítrico a 10%. Antes da utilização, todo o material é enxaguado pelo menos 5 vezes, em água destilada, e 3 vezes com água ultrapura do tipo Milli-Q (18,2 M Ω (Millipore System) (Campos, 2002).

Para manuseio de reagentes ou materiais são utilizadas luvas cirúrgicas descartáveis, com cuidados extremos de não se colocar nenhum material em uso, tais como frascos, tampas ou qualquer outro, diretamente sobre a bancada, utilizando para isso bandejas plásticas devidamente limpas e forradas com papel absorvente.

3.2. Reagentes

Todos os reagentes utilizados nesse trabalho são de grau analítico ou são purificados quando necessário, como no caso do HCl que é purificado através de destilação isotérmica (Campos, 2002). No preparo de todas as soluções, foi utilizada água do tipo Milli-Q (Millipore).

A solução padrão de Sb(III) foi preparada pela dissolução de Sb₂O₃ (Merck) em HCl concentrado à frio. A solução padrão de Sb(V) foi preparada pela diluição de solução estoque de 1000 mg L⁻¹ (Accu-Standard).

Para ajuste de pH foi utilizado HCl purificado como descrito anteriormente. A solução do complexante foi preparada dissolvendo-se o ácido cloranílico (5.10⁻³

mol L⁻¹) em água Mili-Q. Esta solução foi utilizada por, no máximo, uma semana (Wagner et al, 1995).

Foi preparada também uma solução de HClO₄ 0,07mol L⁻¹ (Merck) para ser utilizada como eletrólito suporte nas medidas voltamétricas.

3.3 Equipamentos

Para a determinação do Sb(III), Sb(V) e análises, em amostras de águas envasadas, utilizou-se um polarógrafo EG&G PAR M394 e um módulo de eletrodo de mercúrio (EG&G PAR, 303 SMDE). Para medidas de pH, empregando HClO₄, pH, foi utilizado um pH-mêtro B474 (Micronal).

As medidas espectrofotométricas foram realizadas utilizando-se um Espectrofotômetro UV-VIS Shimatzu UV-2401 PC.

3.4 Metodologia

3.4.1 Avaliação da Reação Química entre o Sb III, Sb V e o Ácido Cloranílico

A reação química entre as espécies de antimônio e o ácido cloranílico foram avaliadas por espectrofotometria de absorção molecular no UV-Vis, realizando-se varreduras entre os comprimentos de onda de 190 a 900 nm.

Em béqueres de 50,0 mL, soluções foram preparadas adicionando-se 20,0 mL de água Milli-Q, 200 µL da solução estoque de CAA (5.10⁻³ mol L⁻¹) e ajustando-se o pH com HCl concentrado, para 3,0 e 1,0 para o Sb(III) e Sb(V), respectivamente. Volumes pré-definidos dos padrões de antimônio foram adicionados em cada béquer para que fossem obtidas soluções com concentrações iguais a 0; 1,0; 5,0 e 10,0 µg L⁻¹ de antimônio (III e V).

3.4.2 Determinação de Sb(III) por Voltametria

Para a prova em branco do Sb (III), foram adicionados em uma cela voltamétrica, 10,0 mL de água Milli-Q, 100,0 µL de CA (5.10⁻³ mol L⁻¹) e 90,0 µL(pH=2) de HCl conc. (pH 3).

Na determinação do Sb(III), 10,0 mL de amostra foram transferidos para uma célula voltamétrica, com adição de 100,0 μL do complexante CAA ($5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) e 200,0 μL de HCl ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$) para o controle de pH 3,0, conforme ilustra o fluxograma da Figura 3.

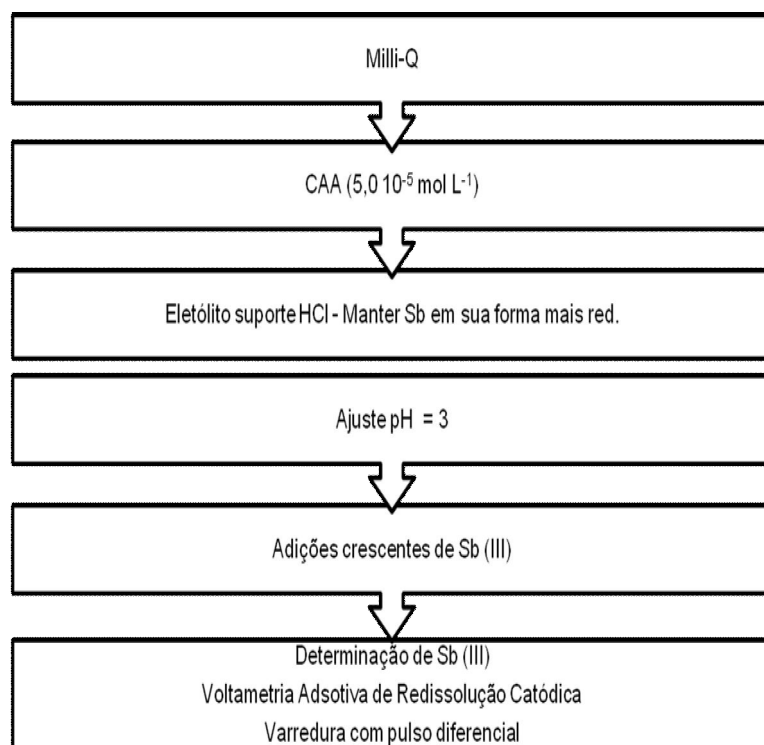


Figura 3. Fluxograma de otimização do Sb(III)

Foram adicionados volumes crescentes da solução padrão de Sb(III), de forma a proporcionar as concentrações de: $1 \mu\text{g L}^{-1}$, $2 \mu\text{g L}^{-1}$, $4 \mu\text{g L}^{-1}$ e $8 \mu\text{g L}^{-1}$, não sendo necessário um tempo mínimo de contato para a formação complexo Sb(III)-CAA (Bond, 1998).

Assim, as condições otimizadas na determinação do Sb(III) foram: tempo de equilíbrio: 10s, potencial inicial -0,9V, potencial final 0,0V, potencial aplicado 0,1V, amplitude de pulso 50mV, velocidade de varredura 20 mV s^{-1} , tempo de purga inicial de 900s, tempo de purga entre as adições 300s e tempo de deposição 60s.

3.4.3 Determinação de Sb(V) por Voltametria

Para a determinação do Sb(V) foi empregada inicialmente a Voltametria Adsorviva de Redissolução Catódica e a técnica de Onda Quadrada (SWAdSV), através do uso do método de adição de padrão.

Para as medidas do branco de Sb(V) na célula voltamétrica foram adicionados 10,0 mL de água Milli-Q, 100,0 μL de CAA ($5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) e foram testados o HCl (adicionado para ajuste de pH 1) e o HClO_4 (até $0,07 \text{ mol L}^{-1}$) para definir o melhor eletrólito suporte a ser usado.

Foram adicionadas concentrações crescentes ($1 \mu\text{g L}^{-1}$, $2 \mu\text{g L}^{-1}$, $4 \mu\text{g L}^{-1}$ e $8 \mu\text{g L}^{-1}$) de solução padrão de Sb(V) (1000 mg L^{-1}), sendo que para cada adição foi necessário um tempo mínimo de contato em agitação de 5 minutos, garantindo a formação do complexo Sb(V)-CAA.

Assim, as condições otimizadas na determinação do Sb(V) foram: tempo de equilíbrio 10s, tempo de deposição de 60s, potencial inicial -0,05V, potencial final -0,65V, potencial aplicado -0,5V, amplitude de pulso 20 mV, frequência 50Hz, tempo de purga inicial de 900s, tempo de purga entre as adições 180s. Foram realizados estudos de otimização de velocidade de varredura e influência do tempo de deposição na sensibilidade do método.

Os valores otimizados comparativos para Sb(III) e Sb(V) estão ilustrados na Tabela 3.

Tabela 3. Parâmetros comparativos para otimização do Sb(III) e Sb(V).

PARÂMETROS	Sb (V)	Sb (III)
Potencial Aplicado (vs. Ag/AgCl)	- 500mV	+ 100mV
Concentração de CAA	$5 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$	$5 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$
pH	1,0	3,0
Tempo de formação do complexo	5 min	0
Tempo de deposição	10 min	0
Varredura	0 a - 800mV	0 a - 800mV
Tempo de purga inicial	900s	900s
Potencial de Pico	-140mV	-400mV

3.4.4 Procedimento para digestão de amostras de PET em Sistema de Microondas

O procedimento de digestão foi baseado no método EPA 3051A, *Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils and oils*, e foi desenvolvido de acordo com o seguinte roteiro:

As garrafas foram lavadas com água Milli-Q, secas e cortadas em pequenos pedaços para facilitar a digestão; foi pesado aproximadamente 0,1000g de cada amostra, diretamente no frasco de Teflon do sistema de microondas. Em seguida, foram adicionados 9 mL de HNO₃ 65% PA (Merck) e 3 mL de HCl 37% PA (Carlo Erba).

Os brancos analíticos foram preparados em 3 tubos de teflon, utilizando somente os reagentes. O forno de microondas foi programado para uma rampa de aquecimento durante 55 minutos até 175 °C, permanecendo nessa temperatura durante 5 minutos. Em seguida, resfriou-se as amostras até a temperatura ambiente e transferiu-se quantitativamente o conteúdo dos frascos para balões volumétricos com capacidade de 100 mL, completando o volume com água Milli-Q. As amostras foram, então, transferidas para tubos e centrifugadas a 3000 rpm durante 10 minutos. O sobrenadante foi separado e procedeu-se, então, a determinação de Sb em espectrômetro de emissão ótica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), utilizando visão axial, λ de 217,5 nm e ítrio como padrão interno.

3.4.5 Determinação de Sb em Amostras de Águas Envasadas

Foram realizados testes para a determinação de Sb total em quarenta marcas comerciais de água envasadas. Essas amostras foram adquiridas nos meses de outubro e novembro de 2008, em diferentes pontos de venda em Curitiba e em outros estados (São Paulo, Minas Gerais, Santa Catarina, Rio Grande do Sul, Maranhão e Pernambuco). Todas as amostras adquiridas eram recém-embaladas (com no máximo um mês de envase) a fim de minimizar tanto quanto possível o tempo de contato entre a água e a embalagem.

Um conjunto de quarenta amostras foi inicialmente analisado entre os meses de novembro de 2008 a janeiro de 2009. Após as análises, as amostras

foram devidamente estocadas, à temperatura ambiente, em condições semelhantes às aquelas encontradas em supermercados e lojas de conveniência a fim de verificar o modo como o armazenamento afeta na lixiviação do antimônio para a água. Foram, então, novamente analisadas entre os meses de abril/maio e julho/agosto de 2009.

Estudos complementares foram realizados, tendo como objetivo analisar o efeito da temperatura na lixiviação do Sb. Para tanto, a amostra de água mineral envasada foi acondicionada em estufa à temperatura de 40, 60 e 80°C, reproduzindo os locais de armazenagem desse produto.

Foram ainda estudados os efeitos da radiação UV natural, com amostras deixadas ao sol e radiação artificial utilizando uma lâmpada UV. A amostra e o controle de uma única marca, foram embrulhadas em papel alumínio, e acondicionadas sob luz solar durante 14 dias, sendo analisados na metade desse tempo. Uma outra amostra foi acondicionada sob radiação UV direta em tempos crescentes de 3, 6, 9 e 12h. O controle utilizado foi analisado na temperatura ambiente.

Finalmente, foi realizada medidas para a determinação do antimônio total, sendo adotado o procedimento otimizado anteriormente. Em uma célula voltamétrica, foram adicionados 10,0 mL de amostra, 85,0 µL de HClO_4 ($0,07 \text{ mol L}^{-1}$) e 100,0 µL de CA ($5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), utilizando o método de adição padrão.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Avaliação da reatividade entre as espécies de antimônio e o ácido cloranílico por espectrofotometria.

Em diversos trabalhos descritos na literatura, os métodos empregados para a determinação das espécies de antimônio, utilizando técnicas voltamétricas, fazem uso de agentes complexantes. Esses agentes têm a função de formar um complexo eletroativo que possa ser adsorvido na superfície do eletrodo, eliminando possíveis interferências. É possível empregar ligantes como ácido cloranílico (Wagner, 2005), pirogalol (González et al, 2007), catecol (Capodaglio, 2007), entre outros. Para esse trabalho foi escolhido o ácido cloranílico (2,5-dicloro-3,6-dihidroxi-1,4-benzoquinona), cuja estrutura está mostrada na Figura 4. A escolha deste ligante teve por objetivo um aumento da sensibilidade e especificidade da análise.

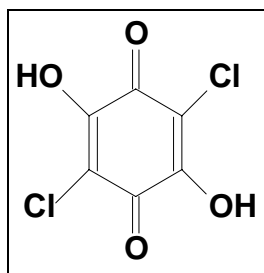


Figura 4. Estrutura molecular do ácido cloranílico.

A reação de formação do complexo entre as espécies de antimônio e o ácido cloranílico foi avaliada empregando espectrofotometria de absorção molecular UV-Vis.

Para esse estudo foram preparadas soluções de concentrações de Sb(V) e Sb(III) nos valores aproximados de $1 \mu\text{g L}^{-1}$, $5 \mu\text{g L}^{-1}$ e $10 \mu\text{g L}^{-1}$. Em cada solução, foram acrescentados 200 μL de ácido cloroanílico e para cada solução preparada foram feitas adições de HCl concentrado para ajuste do pH em 1,0 para Sb(V) e pH 3,0 para Sb(III).

A formação do complexo foi avaliada através do gráfico da absorbância para ambos os casos. O espectro de absorção da solução, contendo ácido cloranílico e antimônio, apresentou um máximo de absorbância em 319 nm,

conforme Figuras 5(A) e 6(A), para o antimônio em ambos os estados de oxidação.

A Figura 5(A) ilustra a curva onde ocorre a diminuição da intensidade de absorção do complexo Sb(III)–CA imediatamente após a adição de Sb trivalente. Observa-se, também, através desse mesmo gráfico, que nas adições iniciais não houve tempo suficiente para a formação do complexo, pois, segundo trabalho realizado por Wagner e colaboradores (1996), é necessário um tempo mínimo de 4 minutos. Assim, à medida que o tempo transcorreu, a formação do complexo Sb(III)-CA tornou-se mais acentuada e suas variações foram proporcionais às concentrações de antimônio trivalente. Na Figura 5(B), o gráfico da absorbância em função da concentração apresentou uma boa linearidade, pois o coeficiente de correlação foi de 0,992.

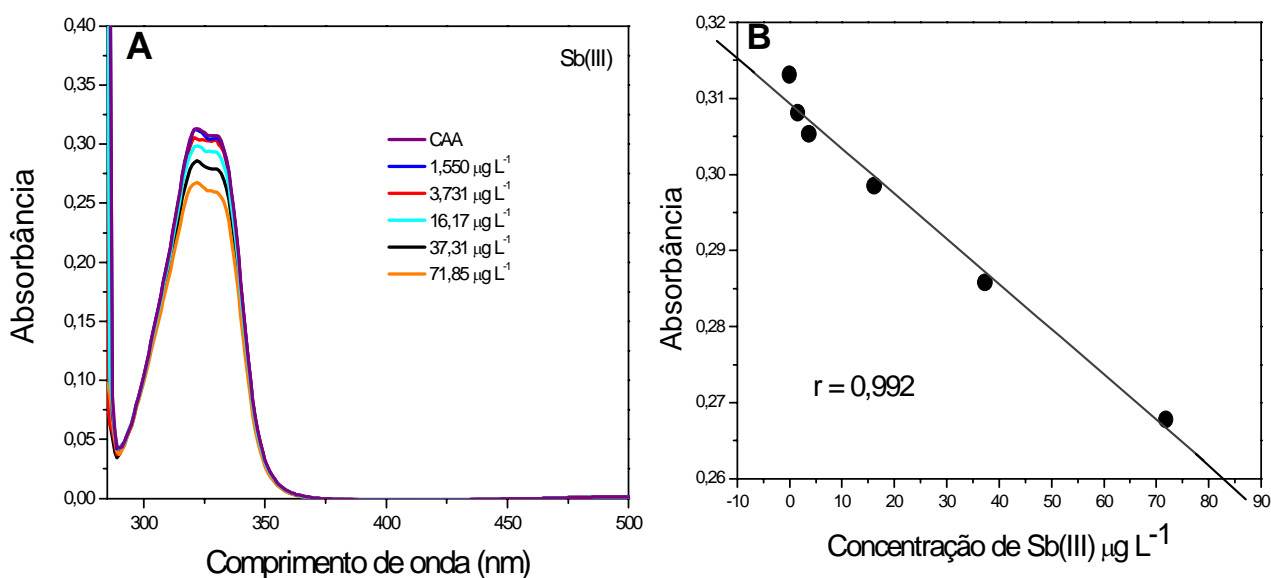


Figura 5. (A) Espectro de absorção UV-Vis do complexo Sb(III) - CAA. **(B)** Gráfico da absorbância em função da concentração de Sb(III).

A Figura 6(A) ilustra um comportamento similar ao apresentado na figura 6(A), porém agora, com adições crescentes de Sb(V). Observa-se que também ocorre uma diminuição da intensidade de absorção do ácido cloranílico, à medida que se adicionou Sb (V), sendo necessário para este caso, um tempo mínimo de complexação de 10 minutos para que houvesse a formação do complexo Sb(V)-CAA, e a partir de então, manter uma proporcionalidade entre a adição de Sb(V) e

a diminuição do sinal. Observa-se que igualmente ao Sb trivalente, através da curva mostrada na figura 6(B), que houve uma boa linearidade indicando proporcionalidade entre a quantidade de Sb adicionada e o valor da absorbância, apresentado um coeficiente de correlação de 0,9871.

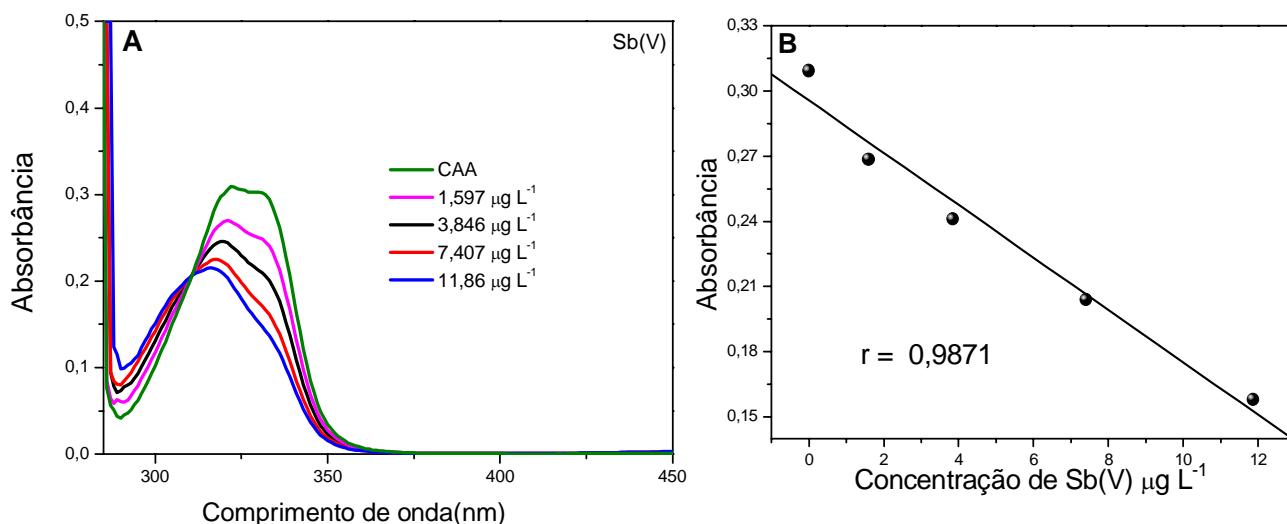


Figura 6. (A) Espectro de absorção UV-Vis do complexo Sb(V)-CAA. **(B)** Gráfico da absorbância em função da concentração de Sb(V).

4.2. Otimização dos procedimentos para determinação voltamétrica do Sb (III)

O desenvolvimento da presente dissertação teve início levando-se em conta o trabalho desenvolvido por Wagner e colaboradores (1996). De acordo com estes autores, a espécie Sb(III) é determinada empregando voltametria adsorptiva de redissolução com pulso diferencial, utilizando como complexante o ácido cloranílico.

O HCl serviu como eletrólito de suporte e como reagente para ajuste do pH 3,0, sendo esse controle fundamental para manter o Sb(III) na sua forma mais reduzida e se obtém a máxima sensibilidade para Sb(III) e a mínima interferência para Sb(V) (Wagner et al, 1996).

A existência de um sinal voltamétrico, característico de um processo eletródico envolvendo o complexo Sb-CAA, foi verificada utilizando-se uma solução contendo Sb(III) na concentração aproximada de $10 \mu\text{g L}^{-1}$. O voltamograma mostrado na Figura 7, a seguir, evidencia o aparecimento de um pico característico, localizado em aproximadamente $-0,27 \text{ V}$. Este pico deve estar relacionado à redução do Sb(III) para Sb(0) na superfície do eletrodo de trabalho. A mesma figura permite constatar ainda que existe uma proporcionalidade entre a intensidade de corrente e a concentração de Sb(III).

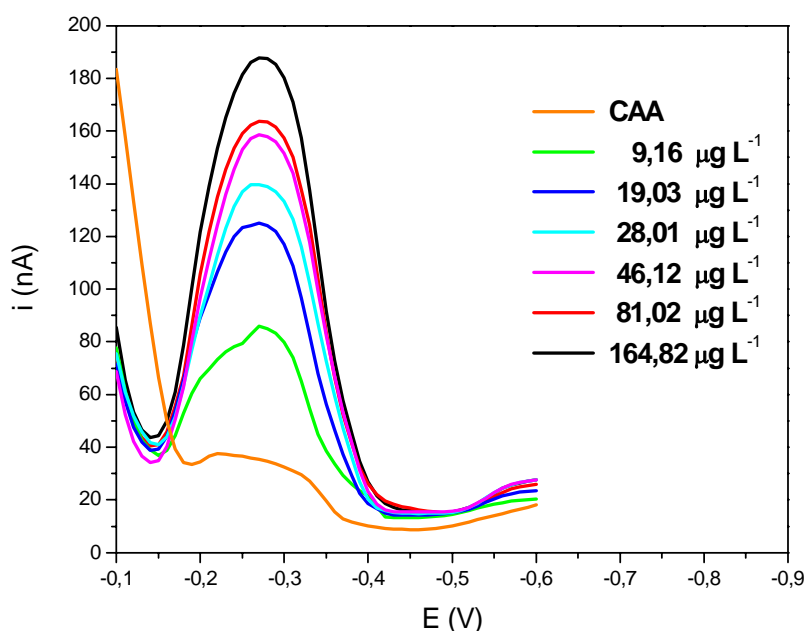


Figura 7. Voltamogramas referentes à determinação de Sb(III) em água Milli-Q por AdSV. Faixa avaliada: $\sim 10,0 - 165,0 \mu\text{g L}^{-1}$; $E_{\text{dep}} = -0,1 \text{ V}$ (vs Ag/AgCl); $t_{\text{ads}} = 300 \text{ s}$; amplitude do pulso = 50 mV ; velocidade de varredura = 20 mV s^{-1} .

A etapa seguinte consistiu da tentativa de adequar a faixa de trabalho do método analítico aos valores que a literatura descreve para amostras de água mineral envasada. Assim sendo, a faixa de concentração escolhida foi entre $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ até cerca de $6,0 \mu\text{g L}^{-1}$.

A Figura 8 apresenta um conjunto de voltamogramas referentes a esse estudo, sendo possível observar um alargamento dos picos voltamétricos, principalmente em baixas concentrações, prejudicando sua resolução, e ainda

uma piora na relação entre a intensidade da corrente e as concentrações de Sb(III) adicionadas.

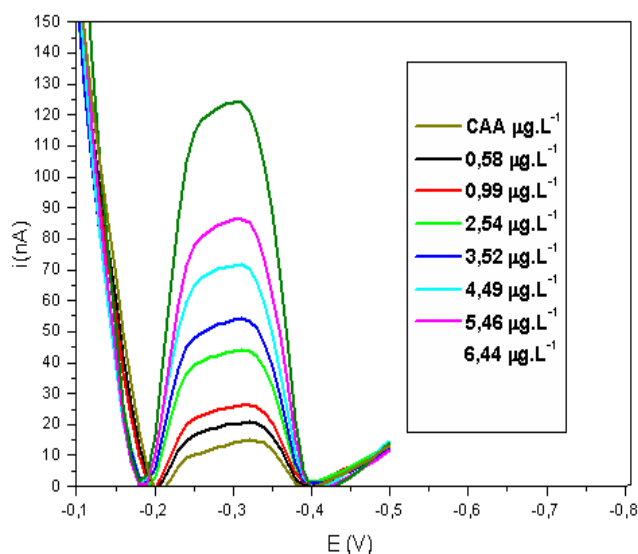


Figura 8. Voltamogramas referente à determinação de Sb(III) em água Milli-Q por AdSV. Faixa avaliada: $\sim 0,5 - 6,0 \mu\text{g L}^{-1}$; $E_{\text{dep}} = -0,1\text{V}$ (vs Ag/AgCl); $t_{\text{dep}} = 300\text{s}$; amplitude do pulso = 50 mV ; velocidade de varredura = 20 mV s^{-1} .

O comportamento observado nos voltamogramas mostrados na Figura 8 pode ser decorrente da ausência de um controle no pH do sistema, que afeta os processos eletródicos (Aleixo, 2003). Assim, os experimentos subsequentes envolveram a busca por uma condição mais controlada, no que diz respeito ao pH, uma vez que inicialmente as medidas foram realizadas de forma pouco controlada, ou seja, não foi medido o pH do sistema, apenas foi calculada a quantidade de HCl a ser adicionada para se alcançar o pH 3,0.

A Figura 9(A) apresenta voltamogramas obtidos a partir dessa condição de controle do pH, realizado através do emprego de leituras do pH na solução, antes de cada leitura de corrente. Observa-se, de maneira geral, uma melhora na definição dos voltamogramas. Entretanto, a adição de padrão, não apresentou uma boa sensibilidade. Verifica-se ainda uma assimetria do pico voltamétrico, especialmente quando se trabalha com menores concentrações de antimônio. Nesse sentido, percebe-se a presença de uma segunda onda polarográfica (ombro polarográfico) sobreposta, o que compromete o processo de quantificação da espécie de interesse.

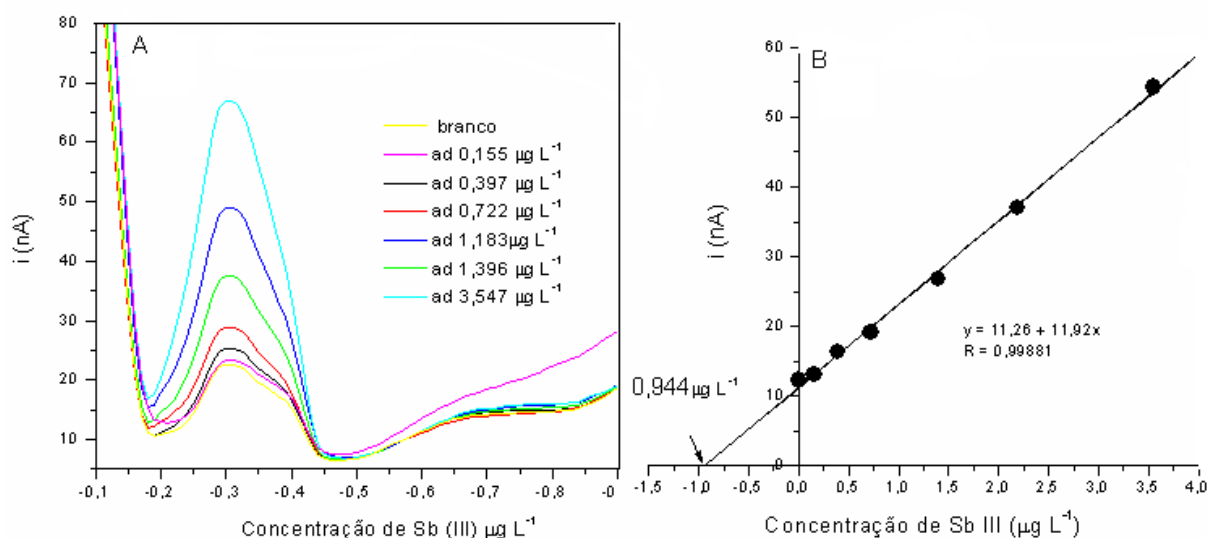


Figura 9. (A) Voltamogramas referente à determinação de Sb(III) em água Milli-Q por AdSV. Faixa avaliada: $\sim 0,1 - 3,5 \mu\text{g L}^{-1}$; $E_{\text{dep}} = -0,1\text{V}$ (vs Ag/AgCl); $t_{\text{dep}} = 300\text{s}$; amplitude do pulso = 50 mV ; velocidade de varredura = 20 mV s^{-1} . **(B)** Gráfico de adição de padrão na determinação de Sb(III).

A curva analítica de adição de padrão obtida, mostrada na Figura 9(B), apresentou uma boa linearidade e um valor satisfatório para o coeficiente de correlação, porém, o valor quantificado foi aproximadamente dez vezes maior do que o esperado. Essa diferença foi atribuída, inicialmente, a existência de um pico de corrente provocado pela solução do branco (CA e HCl).

Essa hipótese foi verificada através da realização de uma medida voltamétrica a partir de uma solução contendo apenas água Milli-Q, HCl e o agente complexante, nas mesmas condições daquelas empregadas na presença de Sb(III). Porém, a resposta obtida para essa solução do branco também apresentou um pico na mesma região do Sb(III), não possibilitando, dessa maneira, o desconto do branco para a quantificação de Sb em água mineral.

Foram então realizados testes sem descontar o valor do branco, em que uma solução de concentração conhecida, com $0,147 \mu\text{g L}^{-1}$ de Sb(III), foi utilizada em um teste de recuperação. A curva de adição de padrão para essa determinação está mostrada na Figura 10.

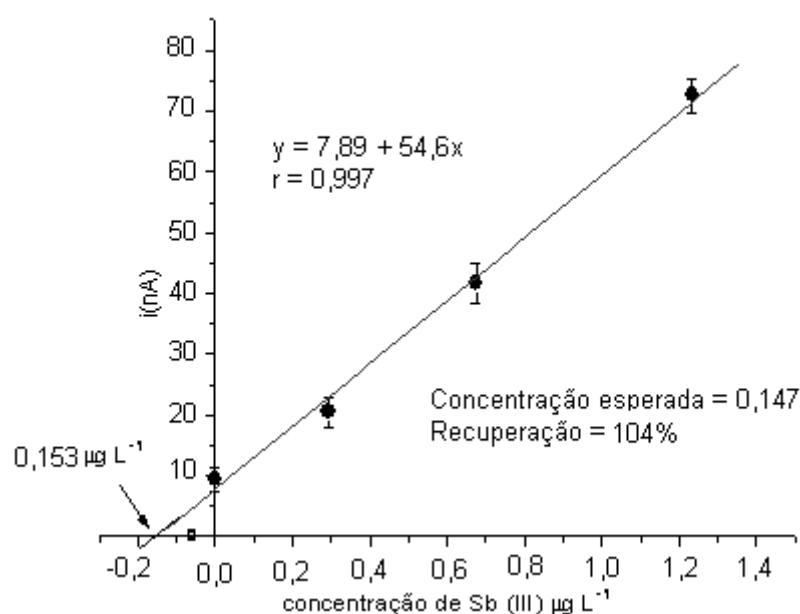


Figura 10. Teste de recuperação, para uma solução contendo $0,147 \mu\text{g L}^{-1}$ de Sb(III), empregando adição de padrão. Condições experimentais semelhantes aquelas descritas na Figura 9.

A Figura 10 permite observar que a curva de adição de padrão apresentou uma boa linearidade e um percentual de recuperação satisfatório para os níveis de concentração envolvidos.

Por outro lado, esse resultado só foi obtido após um ajuste dos voltamogramas, a partir de um tratamento matemático. Este ajuste foi conseguido utilizando-se algoritmo de ajuste de linha base disponível no software Origin Lab 7.0.

Na sequência, buscou-se realizar um estudo envolvendo os diversos parâmetros associados à voltametria de redissolução anódica, visando à obtenção de voltamogramas mais bem definidos e também a uma melhor repetibilidade das medidas voltamétricas.

Um parâmetro importante na voltametria é a amplitude do pulso. Geralmente, escolhe-se um valor entre 10 e 100 mV (Aleixo, 2003). A escolha adequada desse parâmetro influencia na resolução do voltamograma e também na sensibilidade da medida. Outro parâmetro importante é a velocidade de varredura. Segundo Aleixo (2003), a velocidade ideal a ser utilizada na VRAPD é de 10 mV s^{-1} .

O primeiro parâmetro avaliado foi a velocidade de varredura, para tanto utilizou-se uma solução contendo $5 \mu\text{g L}^{-1}$ padrão de Sb(III). As Figuras que seguem (11 e 12) mostram os voltamogramas obtidos nesta otimização. As velocidades avaliadas foram $13,33$, $20,0$ e $33,33 \text{ mV s}^{-1}$.

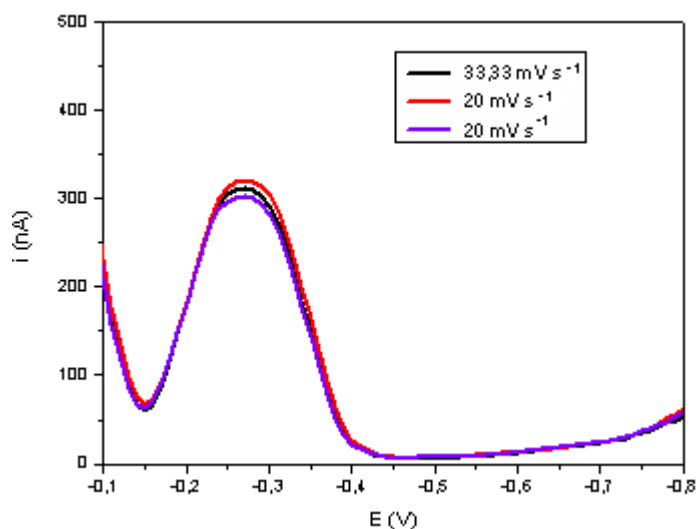


Figura 11. Voltamogramas obtidos a partir de uma solução de Sb(III) contendo $5 \mu\text{g L}^{-1}$ nas velocidades de $33,33 \text{ mV/s}$ e $20,0 \text{ mV/s}$.

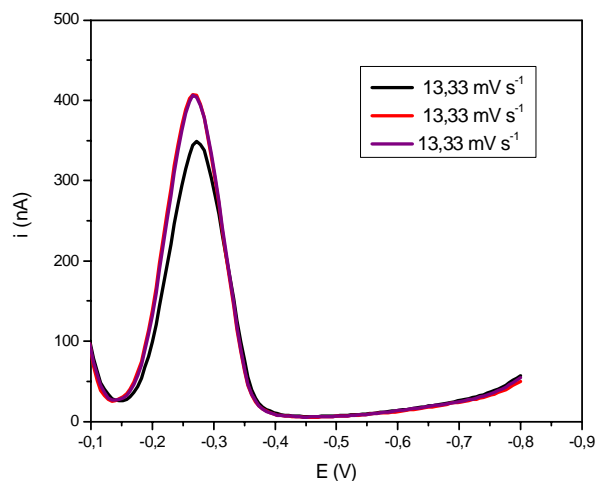


Figura 12. Voltamogramas obtidos a partir de uma solução de Sb(III), contendo $5 \mu\text{g L}^{-1}$ na velocidade de $13,33 \text{ mV/s}$.

Observa-se, nesse estudo, que houve uma melhora tanto na definição quanto na intensidade do pico voltamétrico quando se utiliza um menor valor de velocidade ($13,33 \text{ mV s}^{-1}$). A utilização de uma velocidade mais baixa faz com que as etapas de potencial sejam muito longas, podendo inclusive deslocar o pico e, nesse caso, haver uma perda de resolução, de modo que, ou não haja registros

de correntes em pontos importantes dos picos voltamétricos, o que afetaria suas formas e definições, ou, até mesmo, pode fazer com que esses picos nem sejam registrados (Aleixo, 2003).

Apesar da voltametria de pulso diferencial ainda ser a forma de varredura mais utilizada em conjunto com as técnicas de redissolução, alguns autores descrevem a utilização da varredura de onda quadrada como sendo uma poderosa ferramenta na determinação de antimônio (Locatelli, 2004), com vantagens relacionadas à detectabilidade e à resolução. A voltametria de onda quadrada pode ser usada para se realizar experimentos de um modo mais rápido do que a varredura de pulso diferencial, com sensibilidade semelhante ou até mesmo um pouco melhor. Dessa forma, com o intuito de buscar uma melhora na frequência analítica e também na resolução dos voltamogramas, foram realizados testes, empregando a voltametria adsorbtiva de redissolução com onda quadrada (SWAdSV). Para isso utilizou-se uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} . Os voltamogramas obtidos nesses experimentos estão apresentados na Figura 13.

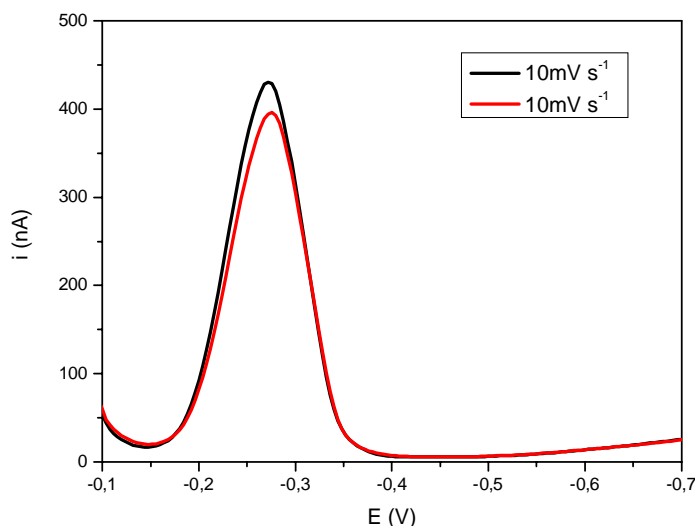


Figura 13. Voltamogramas obtidos a partir de uma solução de Sb(III), contendo $5 \mu\text{g L}^{-1}$ na velocidade de 10 mV s^{-1} e utilizando a varredura por Onda Quadrada.

Esse conjunto de voltamogramas obtidos para Sb trivalente, utilizando a técnica de Onda Quadrada, apresentou uma melhora tanto no perfil voltamétrico quanto na definição do pico, mostrando ser a técnica por Onda Quadrada a mais indicada para esse tipo de determinação.

Comparando-se os voltamogramas das Figuras 12, 13 e 14, concluiu-se, então, como a melhor forma de varredura, baseando-se tanto em resolução quanto em sensibilidade, a de onda quadrada e os melhores parâmetros na determinação do Sb(III) aqueles mostrados na Tabela 4, a seguir:

Tabela 4. Condições utilizadas para a determinação de Sb(III).

Parâmetros	
Potencial Aplicado (vs. Ag/AgCl)	+ 100mV
Concentração de CAA	$5 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$
pH	3,0
Tempo de formação do complexo	-
Tempo de deposição	60s
Eletrólito de Suporte	HCl
Tempo de inicial de purga	900s
Amplitude pulso	10mV
Frequência	50 s^{-1}
Varredura	0,0V a -0,65V
Tempo de purga inicial	900s
Tempo de purga entre as adições	180s

Empregando-se as condições descritas no parágrafo anterior, realizou-se um novo teste de recuperação, partindo de uma solução de concentração $0,15 \mu\text{g L}^{-1}$ de Sb(III) para avaliar se o método apresentava um bom desempenho analítico. Entretanto, nesses experimentos, observou-se que, quando a concentração no meio era aumentada para valores próximos de $2 \mu\text{g L}^{-1}$, ocorria uma diminuição da intensidade do pico, como pode ser constatado na Figura 14. Isso foi observado em três experimentos subsequentes realizados sob as mesmas condições.

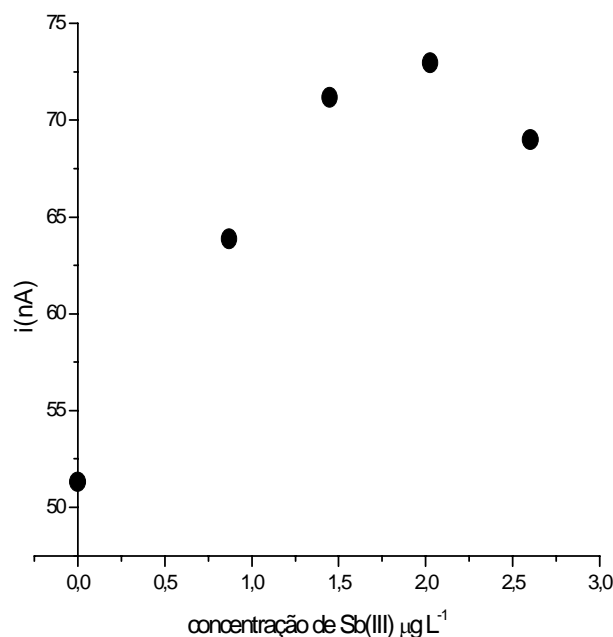


Figura 14. Curva de Adição Padrão a partir de $0,147 \mu\text{g L}^{-1}$ de Sb(III).

Na tentativa de se alcançar condições mais favoráveis para a determinação de antimônio, utilizando-se a voltametria, decidiu-se avaliar o comportamento voltamétrico de uma solução contendo Sb(V), com base em procedimento descrito na literatura (Bond, 1998), por ser a forma mais estável do Sb nas condições ambientes. Provavelmente, o que estava ocorrendo seria uma oxidação da espécie trivalente para a pentavalente.

Para se ter essa comprovação, foi realizado um novo experimento nas mesmas condições descritas anteriormente, adicionou-se simultaneamente Sb(III) e Sb(V). Foram realizadas primeiro as medidas voltamétricas otimizadas para o Sb(III) e, em seguida, mudou-se o potencial para viabilizar a deposição para o Sb(V). Sob estas condições, novamente foi constatada a diminuição do sinal para o Sb(III) com o aumento da concentração desta espécie. Observou-se, igualmente, um aumento no sinal relativo ao Sb(V), porém o pico referente a esta espécie mostrou uma baixa resolução.

As dificuldades surgidas, durante todo esse período, motivaram-nos a buscar uma outra estratégia para a implantação do método analítico. Nesse sentido, optou-se por dar ênfase ao estudo, envolvendo Sb(V), até mesmo devido ao fato de ser a forma mais estável do antimônio.

4.3. Otimização dos procedimentos para determinação voltamétrica do Sb (V)

Os experimentos subsequentes foram realizados buscando-se a determinação da forma pentavalente do antimônio, utilizando também a voltametria adsorptiva de onda quadrada, o HCl como eletrólito suporte e como complexante o ácido cloroanílico, em pH 1,0. Inicialmente, houve um tempo de 10 minutos para a formação do complexo entre o Sb(V) e o ácido cloroanílico (Wagner et al,1995). A figura 15 mostra os voltamogramas obtidos.

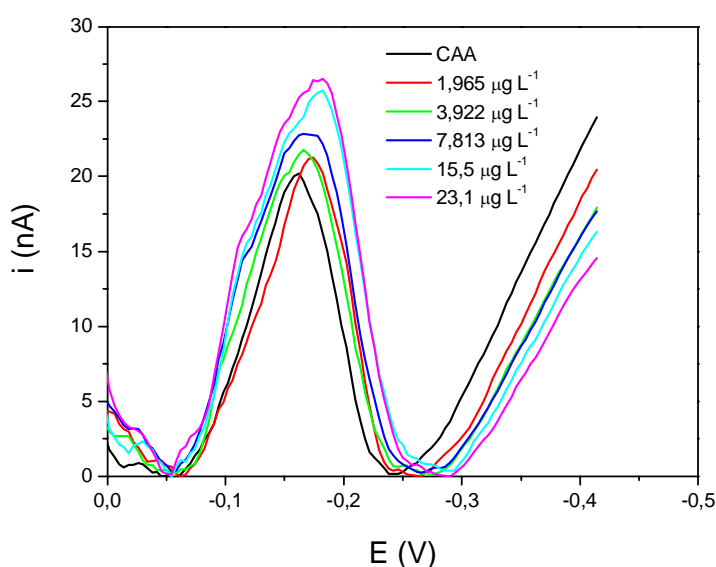


Figura 15. Voltamogramas obtidos na otimização das condições experimentais para determinação de Sb(V) em água Milli-Q por AdSV. Faixa avaliada: $\sim 2,0 - 25 \mu\text{g L}^{-1}$.

A análise da Figura 15 permite observar que, embora os voltamogramas apresentem um aumento do sinal de corrente em função da concentração de Sb(V), o perfil voltamétrico apresenta um deslocamento do pico, interferindo na definição do voltamograma.

Visando a obtenção de um sinal analítico mais satisfatório, com melhor repetibilidade e consequentemente maior confiabilidade analítica, foram realizados testes sob diferentes condições experimentais. Alguns autores relatam que o uso de HClO_4 como eletrólito suporte proporciona melhoras tanto na sensibilidade quanto no perfil voltamétrico na determinação de espécies de antimônio (Doretto e

Rath, 2007). Nesse sentido, foram realizados experimentos utilizando o HClO_4 como eletrólito de suporte. A Figura 16 mostra o conjunto de voltamogramas obtido para estes experimentos.

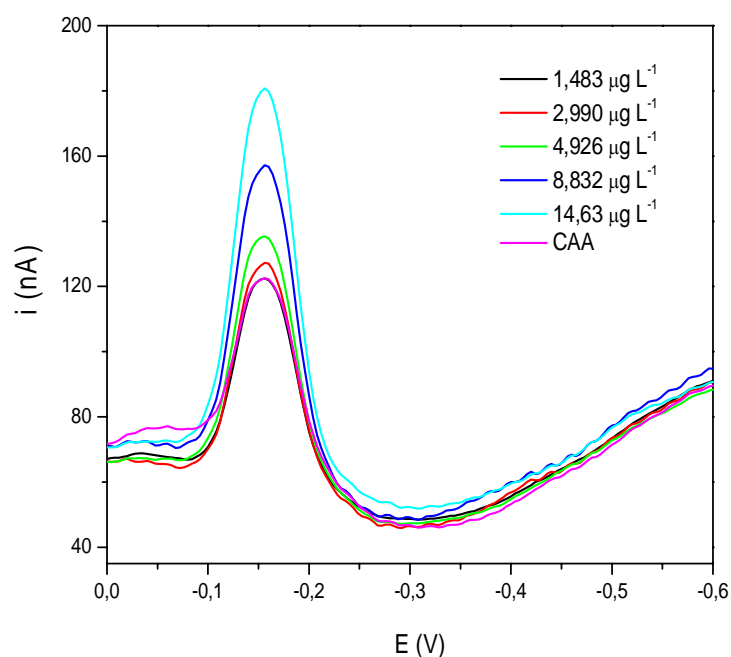


Figura 16. Voltamogramas obtidos na otimização das condições experimentais para determinação de Sb(V) em água Milli-Q por AdSV, utilizando o HClO_4 na concentração $0,07 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito de suporte.

As curvas mostradas na Figura 16 permitem constatar que a utilização do ácido perclórico na concentração de $0,07 \text{ mol.L}^{-1}$ resultou em uma melhora no perfil voltamétrico, mas nota-se ainda o problema da pequena diferença entre as intensidades dos picos iniciais, o que dificulta a quantificação de soluções contendo concentrações mais baixas.

Fez-se, então, um estudo em que se buscou um aumento na intensidade dos sinais analíticos, em função do aumento do tempo de deposição, com o objetivo de conferir uma maior sensibilidade ao procedimento analítico.

A Figura 17 ilustra os resultados desse estudo, onde foram empregados tempos de 30, 60, 120 e 300 s de deposição. As curvas contidas na Figura 17 demonstram que não existem diferenças muito significativas nos sinais de corrente quanto os tempos de deposição variam de 30 a 120 s. Observa-se apenas um

ligeiro aumento na sensibilidade do método, atestado pelo aumento na inclinação da reta, quando são empregados tempos de deposição mais elevados. Por outro lado, é possível observar que existe uma perda de sensibilidade quando se trabalha com tempos de 300 s.

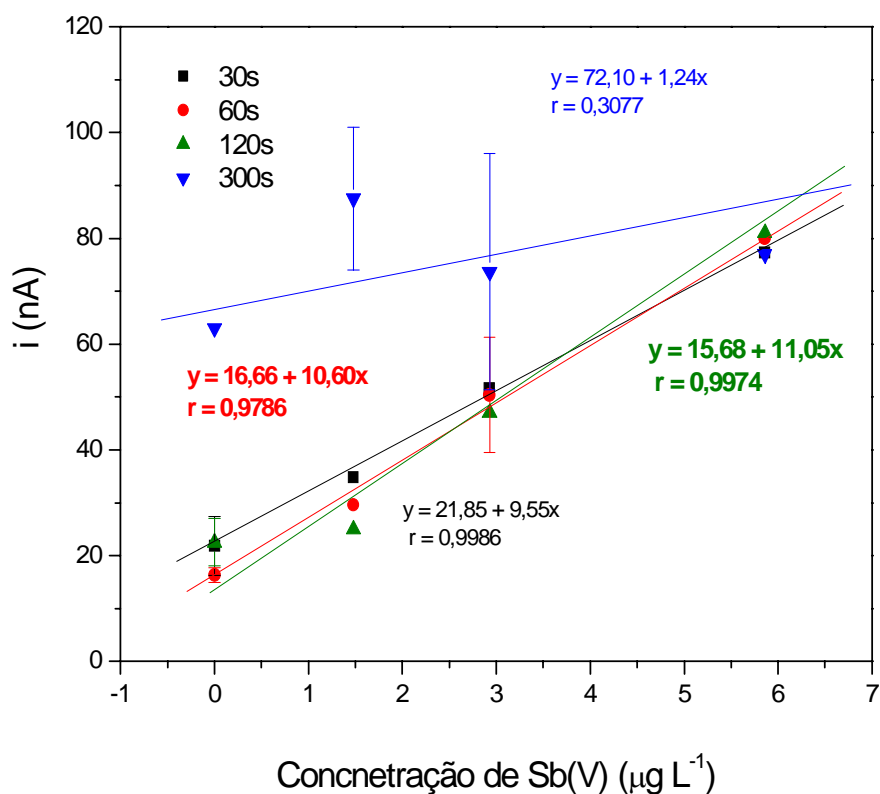


Figura 17. Curvas analíticas para soluções contendo Sb(V) obtidas a partir de diferentes tempos de deposição.

A partir da análise da Figura 17 foi definido que a melhor relação entre intensidade de corrente e concentração foi para o tempo de deposição de 60 segundos. Essa escolha também representa um outro aspecto positivo, na medida em que o tempo escolhido confere ao procedimento uma boa frequência analítica. Contudo, um problema ainda persistiu: o intenso sinal do branco do Sb(V), contendo (água Milli-Q e HClO_4 $0,07\text{mol L}^{-1}$), em relação à primeira medida.

Realizou-se, então, um teste de recuperação, para avaliar se, descontando o sinal desse branco, haveria uma boa recuperação. Uma solução contendo

1,47 µg L⁻¹ foi submetida ao procedimento analítico. Os resultados deste experimento estão mostrados na Figura 18 a seguir.

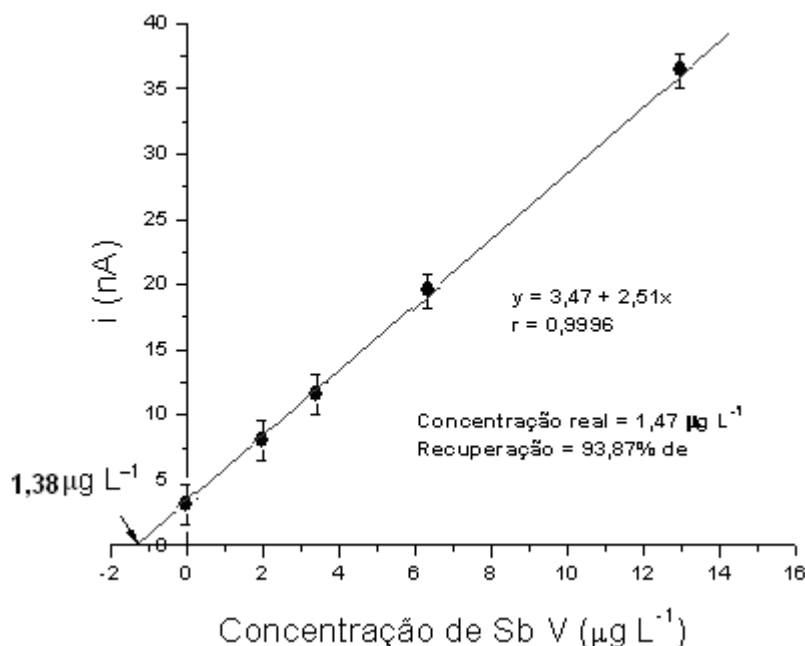
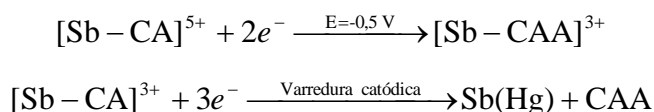


Figura 18. Curva de adição de padrão para quantificação do Sb(V), n=3.

Além da excelente linearidade ($r = 0,9996$), obteve-se uma recuperação de 93,87%, que pode ser considerada satisfatória neste caso.

Sob estas condições, o sinal analítico gerado deve ser consequência, provavelmente, das seguintes reações eletródicas.



Em uma primeira etapa, o complexo Sb-CA é transferido da solução para a superfície do eletrodo de mercúrio, ocorrendo também uma redução do Sb(V) para Sb(III), dado o potencial utilizado na etapa de pré-concentração. Em uma segunda etapa, ocorre, então, a redução do Sb(III) para Sb(0), durante a etapa da varredura realizada no sentido catódico, entre +0,15 V e -0,6 V. Este processo é proposto com base em estudo realizado por González e colaboradores (2007), que verificaram as reações eletródicas ocorridas entre as espécies pentavalente e trivalente de antimônio, na presença do complexante pirogallol (Py).

Com base nos resultados obtidos e igualmente na literatura, foi possível concluir que o procedimento adotado neste trabalho permitia a determinação das espécies Sb(V) e Sb(III) de forma simultânea, ou seja, o que se está determinando provavelmente seja Sb total, em vez de alguma das duas espécies individualmente. Alguns estudos posteriores foram realizados, de maneira preliminar, buscando viabilizar a realização de análise de especiação, envolvendo as duas formas inorgânicas de antimônio. Porém os resultados não foram satisfatórios.

4.4. Figuras de mérito do método analítico

Após a otimização das condições voltamétricas para a determinação de Sb total, realizou-se um estudo visando determinar os limites de detecção e de quantificação do método implantado.

A definição qualitativa mais aceita de limite de detecção é a da concentração ou da massa mínima de analito que pode ser detectada em um nível conhecido confiável. Esse limite depende da magnitude do sinal do analito e das flutuações estatísticas no sinal de controle, i.e., do branco (Skoog,2002). A estimativa do limite de detecção pode ser feita conforme a equação que segue.

$$L.D. = \frac{S_m - S_{br}}{m}$$

Onde:

S_m = sinal mínimo distinguível;

S_{br} = sinal médio do branco;

m = coeficiente angular da reta da curva analítica.

Experimentalmente, S_m pode ser determinado por medidas do branco repetidas de acordo com a seguinte equação:

$$S_m = S_{br} + k \cdot s_{br}$$

Onde:

s_{br} = desvio padrão do branco;

$k = 3$ para o limite de detecção.

Assim, após estabelecidas as condições voltamétricas para a quantificação de Sb total, os valores calculados para o limite de detecção e para o limite de quantificação, utilizando as equações acima, foram de $0,0474 \mu\text{g L}^{-1}$ e $0,331 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente.

A incerteza de medição é a expressão qualitativa da confiança do resultado da medição a que se refere, ou seja, é a qualidade do resultado de uma medição, (Webster, 1971). O desvio padrão foi calculado a partir da média de 6 determinações de uma mesma amostra de água envasada, sendo a estimativa do desvio padrão relativo calculado de 6,7%. Pode-se, portanto, considerar este valor com sendo satisfatório, pois, para métodos envolvendo análise de traços, são aceitos até 20% de desvios, dependendo da complexidade da amostra (Hube, 1996).

4.5. Determinação de Sb em amostras de água envasada

Esta etapa do trabalho teve início com a determinação da quantidade residual de Sb presente no plástico utilizado nas embalagens. A quantificação foi realizada empregando-se ICP-OES (Westerhoof, 2008), após digestão ácida em forno microondas, em 6 garrafas diferentes de água, sendo 3 transparentes e 3 coloridas. Todas as determinações foram realizadas em triplicata. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 5.

Tabela 5. Concentração de Sb residual presente em garrafas plásticas do tipo PET empregadas no envase de água mineral.

Amostra	Massa (g)	Concentração (mg Kg⁻¹)
1	0,1330	0,284
2	0,1090	0,272
3	0,1182	0,287
4	0,1251	0,321
5	0,1205	0,297
6	0,1610	0,286

O valor médio encontrado para Sb foi de $291,17 \pm 8,17$ mg Sb/kg de material plástico, não havendo discrepâncias entre garrafas transparentes e coloridas. Além disso, os valores obtidos neste trabalho são concordantes com aqueles determinados por Westerhoff e colaboradores (2008). Estes autores determinaram um valor médio igual a 213 ± 15 mg Sb/kg de embalagem do tipo PET. Ainda segundo outro trabalho realizado por Keresztes e colaboradores (2009), nas determinações de Sb, em garrafas do tipo PET, os valores de Sb encontrados variaram entre 210 e 290 mg Sb/Kg.

Estes resultados evidenciam a existência de teores residuais expressivos para o material utilizado nas embalagens de água mineral. Como as determinações foram feitas em garrafas de água mineral de 500 mL, que pesam cerca de 25 g, pode-se afirmar que o teor de antimônio residual em uma garrafa deste tipo é de cerca de 7,0 mg.

Em seguida, foram feitas as determinações da concentração de antimônio nas amostras de água mineral. A Figura 19 mostra um conjunto de voltamogramas típico obtidos na determinação de Sb de forma ilustrativa.

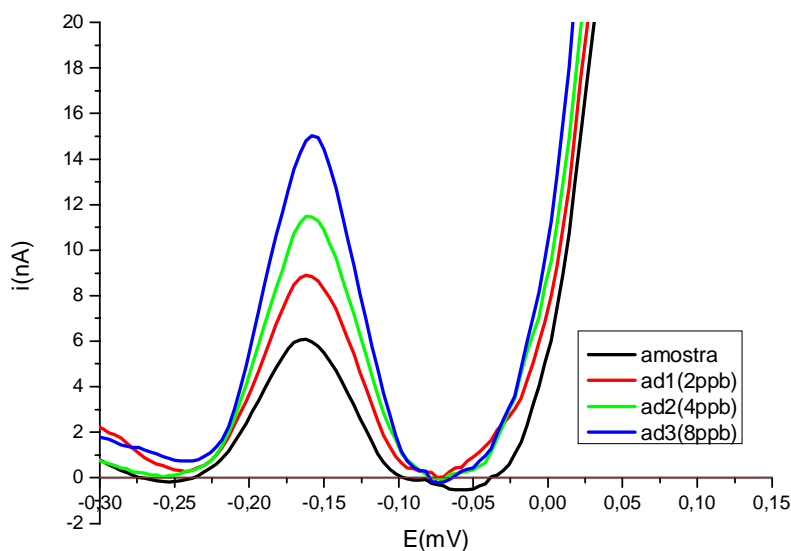


Figura 19. Voltamogramas obtidos na determinação de Sb total em uma amostra de água envasada.

A partir da Figura 19, é possível observar que os voltamogramas apresentam uma boa definição, diferentemente das determinações anteriores, onde se trabalhava somente com água Milli-Q, CAA e HClO_4 , destacando-se o aumento nas intensidades das correntes, o que confere uma maior sensibilidade ao método proposto. A Tabela 6, a seguir, apresenta os valores determinados para quarenta amostras de água recém-embaladas e após seis meses de armazenamento.

Tabela 6. Valores de Sb quantificados para amostras de água natural recém-embaladas e após armazenamento durante um período de 6 meses.

Amostra	Data de embalagem	Sb ($\mu\text{g L}^{-1}$)	
		Inicial	Após 6 meses
1	27/12/2007	0,45	1,42
2	25/10/2008	0,68	0,99
3	23/10/2008	0,48	2,11
4	10/03/2008	0,39	0,74
5	16/09/2008	0,49	0,86
6	24/09/2008	< LD	2,47
7	17/09/2008	0,34	0,59
8	05/08/2008	0,53	0,50
9	16/08/2008	0,39	0,45
10	28/07/2008	< LD	0,90
11	18/08/2008	0,52	3,26
12	18/09/2008	0,70	1,54
13	16/09/2008	< LD	0,74
14	11/09/2008	< LD	< LD
15	09/09/2008	0,94	1,25
16	11/09/2008	< LD	0,96
17	12/09/2008	< LD	0,64
18	10/09/2008	< LD	0,35
19	13/09/2008	< LD	0,89
20	15/09/2008	0,37	0,65
21	18/08/2008	0,68	0,98
22	04/09/2008	0,52	0,79
23	22/09/2008	< LD	2,17
24	25/09/2008	0,43	1,32
25	29/09/2008	0,75	1,26
26	16/09/2008	< LD	0,52
27	02/10/2008	< LD	0,58
28	26/09/2008	< LD	1,13
29	01/10/2008	1,69	2,35
30	24/06/2008	< LD	0,97
31	15/08/2008	< LD	0,72
32	10/02/2008	0,35	1,05
33	17/06/2008	< LD	0,58
34	25/01/2008	0,56	1,27
35	01/03/2008	< LD	0,47
36	10/08/2008	0,68	1,89
37	11/10/2008	0,29	2,65
38	25/10/2008	< LD	3,96
39	27/12/2007	0,45	1,42
40	25/10/2008	0,69	1,99

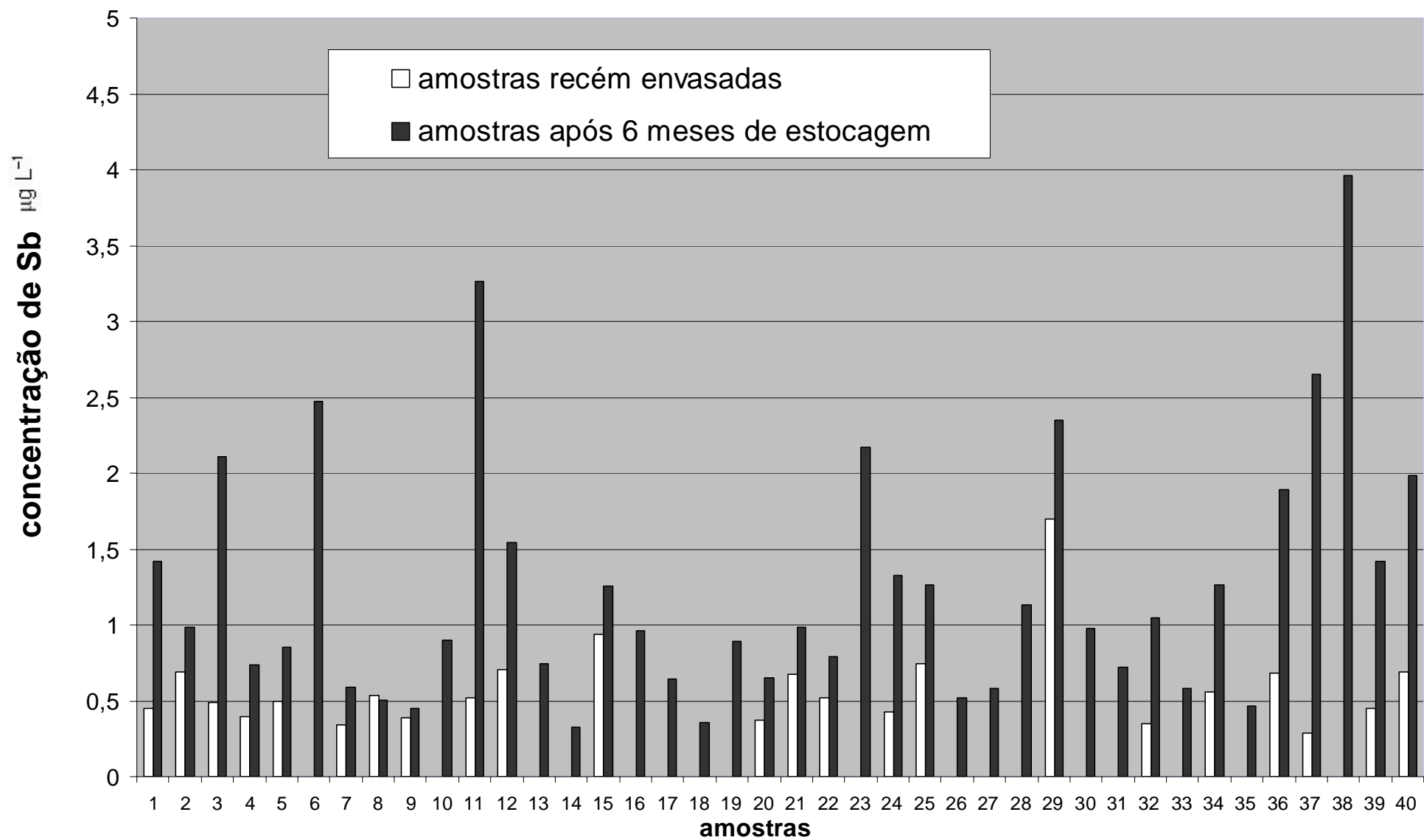


Figura 20. Comparação das concentrações de Sb para amostras de água mineral recém-embaladas e após 6 meses de armazenamento em 40 marcas de água.

A Tabela 6 resume os resultados para as concentrações de antimônio medidas no início e ao final de 6 meses de estudo. Em geral, os valores quantificados variaram entre um mínimo de $0,343 \mu\text{g L}^{-1}$ e máximo de $1,697 \mu\text{g L}^{-1}$, inicialmente. A concentração média de antimônio a partir de quarenta marcas de água engarrafada foi de $0,583 \mu\text{g L}^{-1}$ da técnica, no início do estudo, e $1,237 \mu\text{g L}^{-1}$, após 6 meses de estocagem, havendo um aumento médio de 243,6% na concentração medida. As duas amostras de água, com maiores concentrações iniciais de antimônio (amostras 15 e 29), apresentaram aumentos de 34% e 38% em relação ao tempo de estocagem, índices que estão próximos ao valor determinado no estudo realizado por Westerhoof, 2008, os quais ficaram entre 25-35%. Porém, as amostras foram analisadas após 3 meses de estocagem

Ainda de acordo com Tabela 6, pode-se observar que os níveis de concentração de antimônio determinados inicialmente podem ser considerados concordantes quando comparados com estudos realizados por Shotky *et al.* (2007), que determinou a concentração de Sb em 132 amostras de água de diferentes marcas, engarrafadas em 28 países, sendo 35 marcas produzidas na Europa, cujos valores médios foram de $0,343 \mu\text{g L}^{-1}$. Por outro lado, a média das concentrações de antimônio observada para as quarenta marcas de água engarrafadas, utilizadas nesse estudo, de $0,360 \mu\text{g L}^{-1}$, é quase o dobro da concentração de Sb encontrada nas marcas de água engarrafadas no Canadá, que foi de $0,156 \mu\text{g L}^{-1}$ (Shotyk *et al.*, 2006; Shotyk e Rachler, 2007).

Comparando-se os valores percentuais de Sb em águas recém-embaladas e após 6 meses de estocagem, houve um aumento mínimo de 15,4% para os menores valores quantificados, chegando ao máximo de 938,9% nos valores da concentração. Mesmo com valores elevados na taxa de lixiviação de algumas marcas, todas as amostras estão abaixo dos valores máximos permitidos (VMP) para antimônio em amostras de água potável embalada, segundo órgãos regulamentadores de diversos países da União Europeia, Estados Unidos e pela Legislação Brasileira (Güler, 2007). Porém, considerando-se a legislação japonesa, cujo valor máximo permitido é de $2 \mu\text{g L}^{-1}$, das quarenta marcas analisadas, 7 delas estariam acima desse valor após seis meses de estocagem.

Foram realizados em seguida, estudos com 15 amostras que atingiram o prazo de validade da embalagem de um ano e os valores quantificados após este período de estocagem estão mostrados na Tabela 7:

Tabela 7. Valores de concentração de Sb inicial, após seis meses e um ano de estocagem.

Amostra	Sb ($\mu\text{g L}^{-1}$)			Aumento (%)	
	Inicial	Após 6 meses	Após 12 meses	Após 6 meses	Após 12 meses
1	0,936	1,253	2,373	33,87	153,53
2	0,521	0,789	1,452	51,44	178,69
3	0,687	0,987	1,961	43,67	185,44
4	0,39	0,450	1,255	15,38	221,79
5	0,701	1,540	3,566	120,00	409,43
6	0,396	0,736	2,024	85,86	411,11
7	0,496	0,856	2,565	72,58	417,14
8	0,450	1,420	2,532	215,56	462,67
9	0,390	0,450	2,891	15,38	641,28
10	0,519	3,260	3,908	528,13	652,99
11	0,489	2,110	3,707	331,49	658,08
12	0,374	0,654	2,904	74,87	676,47
13	0,747	1,260	3,366	68,67	350,60
14	0,289	2,650	3,582	816,96	1139,45
15	0,687	1,987	3,690	189,23	437,12
Médias	0,538	1,360	2,78	177,54	466,39

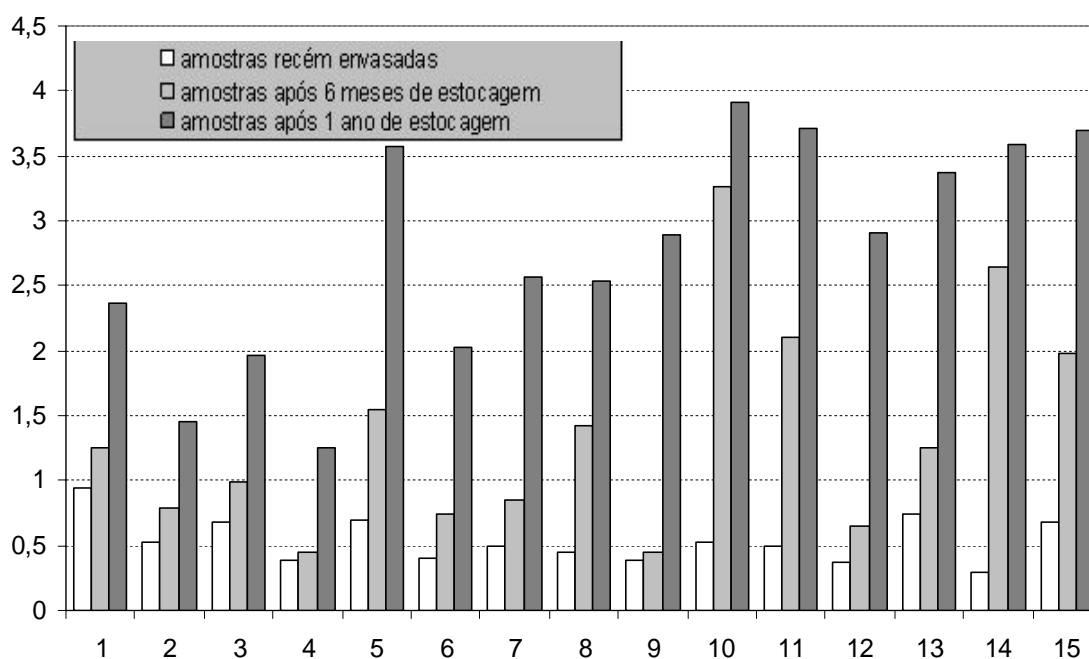


Figura 21. Comparação entre as concentrações iniciais de Sb, após 6 meses de estocagem e após 1 ano de envase.

De acordo com a Tabela 7, ao avaliarmos novamente esses valores após um ano de estocagem, que é o prazo de validade máximo para águas envasadas não gaseificadas no Brasil, as médias quantificadas passam de $0,583 \mu\text{g L}^{-1}$ iniciais para $2,78 \mu\text{g L}^{-1}$. Houve um aumento percentual de 466,4% entre a data de envase e o final do prazo de validade das amostras. A amostra 14 (tabela 4) apresentou a maior percentagem de aumento, 1.139,5% e a primeira amostra a menor de 153,5%.

Tanto nesse trabalho quanto os relatados por Skoty, em 2006, e, posteriormente, em 2009, pelo mesmo grupo, sob condições controladas, nenhuma das marcas atingiram os valores máximos relatados pelas legislações americana, europeia e brasileira, somente ultrapassando os valores apresentados pela legislação japonesa que é de $2 \mu\text{g L}^{-1}$. Sendo que, neste estudo, em apenas 3 meses de estocagem, 3 marcas ultrapassaram esse limite e uma marca ficou bem próxima com valor de $1,98 \mu\text{g L}^{-1}$. Já com um ano de estocagem, das quinze marcas analisadas, 12 ficaram acima dos valores recomendados para a legislação japonesa, ou seja, 80% das marcas e uma chegou bem próximo a esse limite, $1,961 \mu\text{g L}^{-1}$.

4.6. Efeito da Temperatura na Lixiviação de Sb

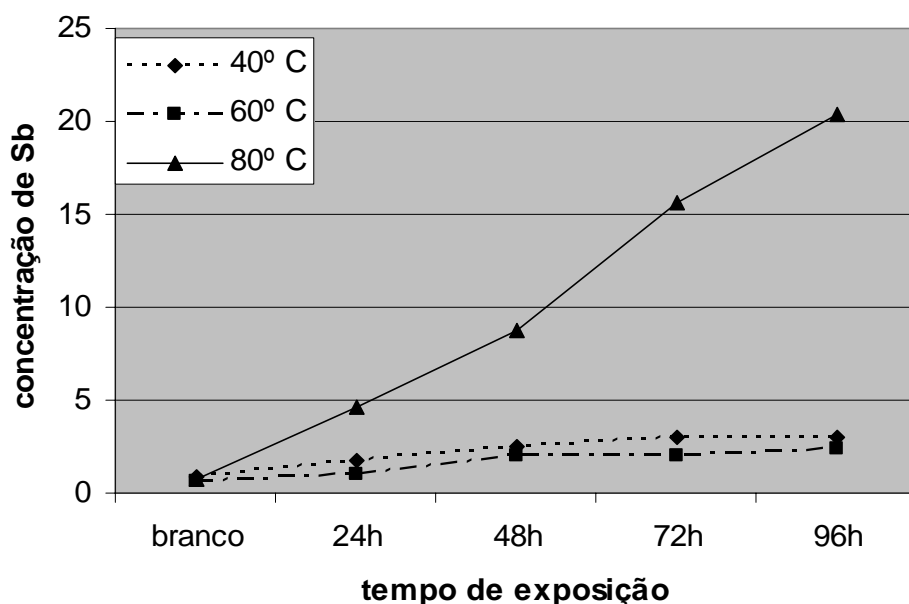
Em locais de armazenamento, como supermercados e lojas de conveniência, e ainda no transporte da água mineral, as temperaturas podem alcançar até 60°C (Westerhoff, 2008). A fim de avaliar o aumento de lixiviação do antimônio na água mineral em diferentes valores de temperatura, as amostras foram analisadas antes e depois de colocadas em estufa.

As temperaturas analisadas foram de 40°C , 60°C e 80°C durante 24, 48, 72 e 96 horas, Tabela 8, sendo que, na temperatura de 80°C e para um tempo de 96 horas, houve deformação da garrafa PET e, portanto, não foram realizados estudos em temperaturas acima desse valor.

Tabela 8. Valores quantificados de Sb em diferentes temperaturas nos tempos de 24, 48, 72 e 96h.

Temp. (estufa)	Valores iniciais de Sb ($\mu\text{g L}^{-1}$)	24h ($\mu\text{g L}^{-1}$)	48h ($\mu\text{g L}^{-1}$)	72h ($\mu\text{g L}^{-1}$)	96h ($\mu\text{g L}^{-1}$)
40° C	0,85	1,69	2,55	2,96	3,05
60° C	0,62	1,05	1,96	2,03	2,35
80° C	0,75	4,65	8,81	15,68	20,34
Médias	0,74	2,46	4,44	740,12	8,58

Figura 22. Efeito da Temperatura em função do tempo de exposição.



Na análise da Figura 22, nota-se que, à medida que com o aumento da temperatura (de 40°C para 60°C) e o tempo de exposição, eleva também o valor de Sb lixiviado. Os valores médios para as amostras antes do estudo, realizadas em triplicata, foram de 0,74 $\mu\text{g L}^{-1}$. Após serem deixadas 24 horas à temperatura de 40°C e 60°C, as amostras apresentaram valores que passaram de 0,85 $\mu\text{g L}^{-1}$ para 1,69 $\mu\text{g L}^{-1}$ e na temperatura de 60°C de 0,62 $\mu\text{g L}^{-1}$ para 1,05 $\mu\text{g L}^{-1}$ com aumentos médios, de 98,% e 69,4% respectivamente, valores relativamente baixos se comparado à temperatura de 80°C. Nesta temperatura houve um aumento médio de 520%, passando de 0,75 $\mu\text{g L}^{-1}$ para 4,65 $\mu\text{g L}^{-1}$ nas primeiras 24h, Valor este que se aproxima de 2000% quando o tempo de exposição chega a

72h e permanece em torno de 2600% para o tempo máximo de 96h, quando ocorre a deformação do polímero e o interrupção do estudo.

Para as temperaturas de 40 e 60 °C, respectivamente, esses aumentos permanecem em torno de 200% do valor inicial, ou seja, apresenta um aumento praticamente constante com o passar do tempo.

Quando comparamos ao estudo realizado por Keresztes, em 2009, que analisou amostras de águas húngaras sob diferentes temperaturas em um tempo fixo de 24 horas, os valores de Sb praticamente não aumentaram até a temperatura de 50°C em que passa a ter um aumento entre 136 – 191%. Os valores encontrados nesse estudo, nas primeiras 24 horas, ficaram entre 70-520% de aumento, numa média de 239,6% contra um aumento de 163,5% para as amostras húngaras. Esses valores, bem como a extensão de Sb lixiviados do PET de diferentes marcas de água mineral, podem variar em experimentos realizados sob as mesmas condições, independentemente do teor de Sb encontrado na embalagem (Keresztes, 2009), o que para esse nível de concentração e ainda levando em consideração os diferentes métodos de fabricação da garrafa PET e de diferentes técnicas de análises, são valores aceitáveis.

Em outra análise, realizada nesse mesmo estudo por Keresztes e colaboradores, as amostras foram analisadas em diferentes tempos até o período máximo de 1000 dias ou aproximadamente 3 anos de estocagem. Foi observado que existe um aumento rápido das concentrações de Sb lixiviados até o primeiro ano de estocagem e que, com o passar do tempo, a taxa de dissolução do Sb tende a se estabilizar, inclusive podendo ser ilustrado em uma curva de saturação. Este estudo não foi realizado em virtude do tempo para a conclusão dos trabalhos.

4.7. Efeito da Radiação Ultravioleta na Lixiviação de Sb

Segundo Westerhoff, 2008, alguns estudos preliminares sugerem que a radiação UV pode provocar o aumento na lixiviação de antimônio de garrafas plásticas PET, visto que muitas amostras ficam expostas à luz solar quando armazenadas ou ainda quando são transportadas a longas distâncias.

Foram realizados dois tipos de experimentos: um sob luz natural, em que o controle foi realizado por meio de uma garrafa protegida por papel alumínio, para reduzir a influência da radiação. Foram 14 dias de exposição divididos em 2 análises: uma realizada ao final de 7 dias e a outra, ao final de 14 dias. Os resultados estão ilustrados a Tabela 9 a seguir:

Tabela 9: Valores quantificados de Sb em amostras expostas à luz solar.

Amostras expostas ao sol	Valores iniciais de Sb ($\mu\text{g L}^{-1}$)	7 dias ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Aumento percentual	14 dias ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Aumento percentual
amostra	0,418	0,589	40,91%	0,809	93,54%
controle	0,525	0,652	24,19%	0,578	48,19%

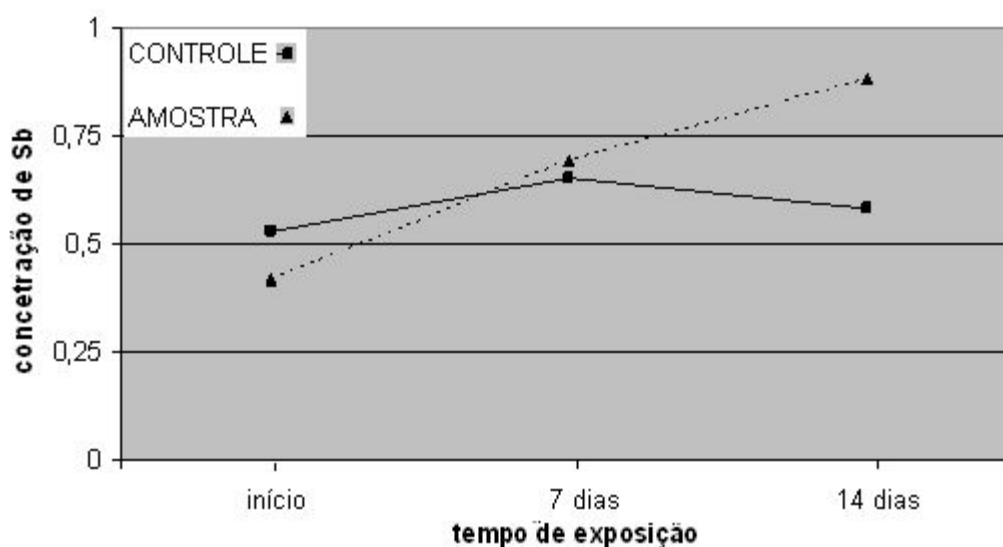


Figura 23. Efeito da radiação UV com o tempo de exposição à luz solar.

Pode-se observar que houve um aumento de Sb tanto para a amostra colocada diretamente ao sol quanto para o controle, porém, a amostra deixada exposta sem nenhuma proteção apresentou um valor percentual de Sb lixiviado da ordem de 41%, nos primeiros 7 dias, e de aproximadamente 37% nos 7 dias subsequentes, valor próximo ao encontrado em estudo semelhante realizado por Westerhoff e colaboradores. O aumento encontrado em seu trabalho, sob

condições semelhantes, foi de 5 a 10%, nos primeiros 7 dias, valor este que não foi estatisticamente significativo. O resultado sugere que a radiação solar possui pequena influência sobre a lixiviação do antimônio.

Outro estudo foi então realizado, deixando a amostra diretamente exposta à radiação UV, através de uma lâmpada de 125 W de potência, protegida por uma caixa de madeira. A amostra e o controle foram analisados a cada 3 horas num período de até 12 horas. Os valores quantificados, bem como o gráfico dessa análise, estão ilustrados a seguir:

Tabela 10. Valores quantificados de Sb em amostras expostas diretamente à radiação UV.

Radiação UV (234 nm)	Concentração de Sb ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Aumento Percentual
controle	0,29	-
3h	1,38	375,86%
6h	1,89	36,95%
9h	2,52	33,34%
12h	2,75	9,12 %

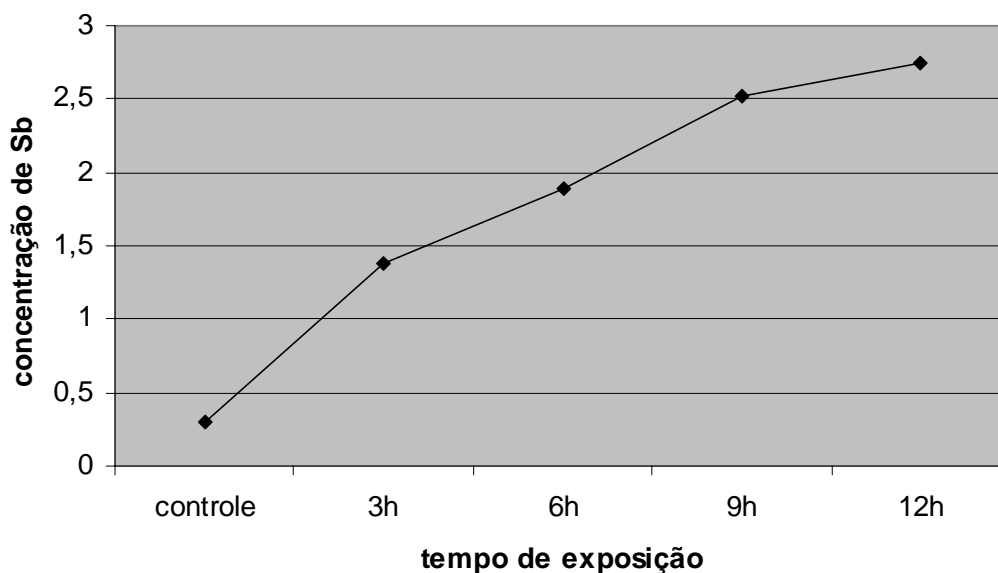


Figura 24. Efeito da Radiação UV em função do tempo de exposição diretamente a uma lâmpada de 125W.

Para o estudo do efeito da radiação ultravioleta, as amostras, deixadas diretamente ao sol, apresentaram nos primeiros dias um aumento que passou de $0,418 \mu\text{g L}^{-1}$ para $0,589 \mu\text{g L}^{-1}$ apresentando um aumento percentual de aproximadamente 41%, mantendo-se praticamente constante nos últimos dias, cujo aumento foi de 37% totalizando 14 dias de estudo. Para as amostras, expostas diretamente a uma lâmpada UV, estas apresentaram uma taxa média de 151,6% de aumento, durante 12h de exposição. Nas primeiras 3 horas, de análise, foi onde ocorreu a maior taxa de migração do Sb, passando de $0,29 \mu\text{g L}^{-1}$ para $1,38 \mu\text{g L}^{-1}$ representando um aumento médio de 375% e, nas últimas 3 horas de análise foi onde ocorreu o menor valor de concentração, passando de $2,52 \mu\text{g L}^{-1}$ para $2,75 \mu\text{g L}^{-1}$ apresentando um aumento médio de apenas 9% mostrando que a quantidade de Sb lixiviada tende a uma estabilização com o tempo.

Vale ressaltar ainda que, mesmo exposta diretamente à radiação UV, os valores lixiviados para a amostra não ficaram acima dos valores estabelecidos pelas legislações brasileira, norte-americana e européia. Aqueles ficaram acima apenas dos valores estabelecidos pela legislação japonesa ($2 \mu\text{g L}^{-1}$) e somente depois de nove horas de exposição intensa é que a amostra atinge esse limite.

5. CONCLUSÕES

A realização do trabalho permite concluir que a voltametria se mostra uma técnica adequada para a determinação de antimônio total em níveis traço, em amostras de água mineral envasada. O emprego do agente complexante, associado ao uso da técnica de redissolução e varredura por onda quadrada, representa uma abordagem confiável, segura e, de certa forma, rápida de quantificar o Sb. Além disso, a escolha pelo HClO_4 como eletrólito suporte permitiu a obtenção de voltamogramas bem resolvidos, com boa definição, reproduzíveis e com boa sensibilidade.

O antimônio pode ser lixiviado a partir do plástico PET utilizado na confecção de garrafas de água comercial com valores que variaram de aproximadamente 15 a 938%, porém ainda ficando abaixo dos estabelecidos pela legislação europeia, norte-americana e brasileira. Quando comparadas à legislação japonesa, 4 das 40 marcas analisadas, na metade do prazo de validade, ficaram acima dos valores estabelecidos para esta legislação.

Das quinze amostras, cujas análises foram novamente realizadas ao final do prazo de validade, novamente não se atingiu nenhum valor próximo aos descritos pelas principais legislações do mundo e 12 das 15 amostras analisadas ficaram acima da legislação japonesa, a mais restritiva encontrada na literatura, com valor máximo permitido de $2 \mu\text{g L}^{-1}$.

Para estudos realizados levando-se em consideração o aumento de temperatura, a lixiviação de Sb aumentou de forma acentuada a partir de 80°C . As taxas de Sb lixiviadas chegaram a ultrapassar $20 \mu\text{g L}^{-1}$, em seu tempo máximo de análise que foi de 96 horas. Porém, a partir de 24 horas, os valores lixiviados de Sb para a água mineral já estariam fora de qualquer uma das legislações aqui tratadas, cujos valores máximos são de $6 \mu\text{g L}^{-1}$. Já para temperaturas de 40°C e 60°C , respectivamente, as taxas de aumento só chegariam ao limite da legislação japonesa, mesmo assim, após um período de no mínimo 48 horas de exposição.

Para o estudo do efeito da radiação UV, a exposição das amostras diretamente ao sol apresentou, nos primeiros 7 dias, uma baixa porcentagem de lixiviação, mantendo-se praticamente constante nos sete dias subsequentes. E a exposição diretamente a uma lâmpada UV apresentou nas primeiras 3 horas de

exposição, a maior taxa de migração do Sb, 375%, e, nas últimas 3 horas, a menor, cujo valor não ultrapassou 9%. Tais índices mostram que a quantidade de Sb lixiviada tende a uma estabilização com o tempo.

6. REFERÊNCIAS

Agência de Substâncias Tóxicas e Registro de Doenças. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov>>. Acesso em: out. 2007.

ALEIXO, L.M.; Voltametria: conceitos e técnicas. ChemKeys. Disponível em: <<http://www.chemkeys.com>>. Acesso em: set. 2007.

ANVISA, Agência Nacional de Vigilância Sanitária, Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/2003/re/89903.htm>>. Acesso em: mai 2008.

ARMAS, A.B.; SUTHERLAND, J.P.; A survey of the microbiological quality of bottled water sold in the UK and changes occurring during storage. International journal of food microbiology n. 48, p. 59–65, 1999.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE ÁGUAS MINERAIS – ABINAM. <<http://www.abinam.com.br>>. Características das águas minerais brasileiras. Água e Vida. Acesso em: out. 2009.

BIAGINI, D.; SANTOS, E. J. Águas minerais. Curitiba: Instituto de Tecnologia do Paraná, 1990.

BILA, D.M.; DEZOTTI, M.; Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e conseqüências. Quim. Nova, v. 30, n. 3, p. 651-666, 2007.

BNDES – Banco nacional do desenvolvimento <<http://www.bndes.gov.br>> acesso em out 2009.

BOND, A.M.; KRATIS, S; MEWMAN, O. M. G. Combined use of differential pulse adsorptive and anodic stripping techniques for the determination of antimony(III) and antimony(V) in zinc electrolyte. Analytical Chimica Acta 372, 307-314, 1998.

Associação Brasileira da Indústria de Águas Minerais. Disponível em: <<http://www.abinam.com.br>>. Acesso em: out. 2007.

Decreto-Lei n.7.841, de 8 de agosto de 1945. Código de águas minerais. Rio de Janeiro, 1945. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 20 ago, 1945. Disponível em <<http://www.e-legis.bvs.br/leisref/public/form.php?lang=pt>> acesso em maio 2009

Departamento Nacional de Produção Mineral - DNPM. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriadocumento/sumariomineral2005>>. Acesso out. 2007.

Ministério da Saúde. Portaria 518, de 25 de março de 2004. Norma de Qualidade da Água para Consumo Humano.

Resolução RDC n. 54. ANVISA de 15 de jun. de 2000 Diário Oficial da União, Poder Executivo, Brasília, DF, 19 jun. 2000. seção 1.

Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária, ANVISA. Regulamento Técnico Para Águas Envasadas. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 17 dez. 2004. Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br>>. Acesso em 20/10/2007.

BRAININA, K.H. Z.; TCHERNYSHOVA, A.B. Inverse voltammetry of antimony with triphenylmethane dyes. *Talanta*, v. 21, 287-293, 1974.

CAMPOS, M.L.A.M.; BENDO, A.; VIEL, F. Métodos de baixo custo para purificação de reagentes e controle da contaminação para determinação de metais traços em águas naturais. *Quim. Nova* v.25, 808-813, 2002.

CAPODAGLIO, G.; VANDENBERG, C.M.G.; SCARPONI, G. Determination of antimony in seawater by cathodic stripping voltammetry. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 235, 275-286, 1987.

DE SOUZA, D.; MACHADO, S.A.S.; AVACA, L.A., Voltametria de onda quadrada, primeira parte: aspectos teóricos *Química Nova*, v.26, nº 1, 81-89. (2003).

DOREA, J.G., et al, Retention of antimony in skin biopsies of leishmanioses patients after treatment with N-methy glucamine antimoniate. *Clin. Chem*, v. 36, 680-682, 1990.

DORETO, K.M. síntese e caracterização do antimoniato de meglumina usado no tratamento de leishmaniose e desenvolvimento de métodos para especiação de antimônio. Tese de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, SP, Brasil, 2008.

EMONS, H. and KRACHLER, M. Speciation of antimony for the 21st century: promises and pitfalls. *Trends Analytical Chemistry*, v 20, nº 02, 2001.

ERDEM, A.; EROGLU, A. E.; Speciation and preconcentration of inorganic antimony in waters by Duolite GT-73 microcolumn and determination by segmented flow injection-hydride generation atomic absorption spectrometry (SFI-HGAAS), *Talanta* v. 68, 86–92, 2005.

FILELA, M.; BELZILE, N.; CHEN Y.; Antimony in the environment: a review focused on natural waters II. Relevant solution chemistry. *Earth-Sci. Rev*, v. 59, 265-285, 2002.

GERALD, B.L. et al, Bottled water practices of Louisiana healthcare facilities. *J. Am Diet Assoc* 2007; 107:A68

GONZÁLEZ, M.J.G.; RENEDO, O.D.; MARTÍNEZ, M.J.A. Speciation of antimony by adsorptive stripping voltammetry using pyrogallol. *Talanta*, v. 71, 691-698, 2007.

GREATHOUSE D. G., CRAUN G.F. Cardiovascular disease study – occurrence of inorganics in household tap water and relationships to cardiovascular mortality rates. In: Hemphill DD, editor. Trace substances in environmental health; 1978 31-9. Columbia, Missouri, 6-8, June

GÜLER, C.; Evaluation of maximum contaminant levels in Turkish bottled drinking waters utilizing parameters reported on manufacturer's labeling and government-issued production licenses. *Journal of Food Composition and Analysis* v. 20, 262–272, 2007.

GUO, H.; LI, Y.; CHEN, X.; NIE, L.; HE, N. Determination of trace antimony (III) by adsorption voltammetry at carbon paste electrode. *Sensors*, v. 5, 284-292, 2005.

HANSEN, H.R.; PERGANTIS, S.A. Detection of antimony species in citrus juices and drinking water stored in PET containers. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 21, 731-733, 2006.

HUBE, L; LC-GC Int. 1998, 11,96. Antimony(V) by adsorptive voltammetry. *Fresenius Journal Analytical Chemistry*, v.354, 11-15, 1996.

JARDIM, W.; GHISELLI, G.; Interferentes endócrinos no ambiente. *Química Nova*, v. 30, no. 3, 695-706, 2007.

FILLELLA M., BELZILE N., CHEN Y.W., Antimony in the environmental: a review focused on natural waters – I. Occurrence, *Earth-Science Reviews*, 57, (2002), 125-176

KERESZTES, A., et al. Leaching of antimony from polyethylene terephthalate (PET) bottles into mineral water. *Science the total environmental*. 407: 4731-4735, 2009.

LANZA, P., Polarographic Determination of Traces of Sb in Silicon, *Acta*, 1983 61-69.

LOCATELLI, C.; TORSI, G. Simultaneous square wave anodic stripping voltammetric determination of Cr, Pb, Sn, Sb, Cu, Zn in presence of reciprocal interference: application to meal matrices. *Microchemical Journal*, 78: 175-180, 2004.

MARTINS, A. M. et al. Águas minerais do Estado do Rio de Janeiro. Niterói: DRM –RJ, 2002.

MISUND A. et al, Variations of 66 elements in European bottled mineral waters. *Science Total Environmental*; 243-244:21-4, 1999.

MONK, P.M. S.; TURNER, C., AKHTAR, S.P. Electrochemical behaviour of methylviologen in matrix of paper. *Electrochimica Acta*, v.44, 4817-4826, 1999.

PRESTES, E.C.; ANJOS, V.E.; SODRÉ, F.F.; GRASSI, M.T. Copper, Lead and Cadmium Loads and behavior in urban stormwater runoff in Curitiba, Brazil. *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 17, n.1, p. 53, 2006. Primeira parte: Aspectos teóricos. *Química Nova*, v. 26, 81-89, 2003.

QUENTEL, F.; FILLELA, M. Determination of inorganic antimony species in seawater by differential pulse anodic stripping voltammetry: stability of the trivalent state.

RATH, S.; JARDIM, W.F.; DÓREA, J.G. A simple spectrophotometric procedure for the determination of antimony (III) and (V) in antileishmanial drugs. *Fresenius Journal Analytical Chemistry*, v. 358, 548-550, 1997.

SCHEFFER, E. W.; SODRÉ, F.F.; GRASSI, M.T. Fatores que governam a especiação do cobre em ambientes aquáticos urbanos: evidências da contribuição de sulfetos solúveis. *Química Nova*, Vol. 30, no. 2, 332-338, 2007.

SHAMS, E.; BABAEI, A.; SOLTANINEZHAD, M. Simultaneous determination of copper, zinc and lead by adsorptive stripping voltammetry in the presence of morin. *Analytica Chimica Acta*, 501: 119-124, 2004.

SHOTYK, W.; KRACHLER, M. Trace and ultratrace metals in bottled waters: survey of sources worldwide and comparison with refillable metal bottles. *Science of the total environment*. 407: 1089-1096, 2009.

SHOTYK, W.; KRACHLER, M. Contamination of bottled waters with antimony leaching from PET increases upon storage. *Environmental. Science. Technology*, v. 41, 1560-1563, 2007.

SHOTYK, W.; KRACHLER, M.; CHEN, B. Contamination of Canadian and European bottled waters with antimony from PET containers. *Environmental. Science. Technology*, v. 8, 288-292, 2006.

SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; NIELMAN, T.A.; *Princípios de análise instrumental*. Artmed, 5ª ed, 2002.

SMICHOWSKI, P.; MADRID, Y.; CÂMARA, C.; Analytical Methods for antimony speciation in waters at trace and ultratrace levels. A review, *Fresenius Journal Analytical Chemistry*, 360 (1998), 623-629

SOUPIONI, M. J.; SYMEOPOULOS, B. D.; PAPAETHYMIOU H. V. Determination of trace elements in bottled water in Greece by instrumental and radiochemical neutron activation analyses. *J. Radioanalytical Nuclear Chemistry*, v. 268, n. 3, 2006.

TRIVELIN, L.A., Determinação de Sb(V) em Medicamentos Antileishmanióticos e extração Líquido-Líquido em Sistema Automatizado de Análise em fluxo, 91 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2003.

U.S. EPA. Method 1669 – Sampling ambient water for determination of trace metals at EPA Water Quality Criteria level. Washington DC, 1996.

VENDRAMEL, E. Considerações sobre a água mineral e sua distribuição na cidade maringá – pr. Tese de Mestrado. Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Geografia, PR, Brasil, 2004.

WAGNER, W.; SANDER, S.; HENZE, G.; Trace analysis of antimony(III) and antimony(V) by adsorptive stripping voltammetry. *Fresenius J. Anal. Chem.*, v. 354, 11-15, 1995.

WESTERHOFF, P.; PRAPAIPONG, P.; SHOCK, E.; HILLAIREAU, A.; Antimony leaching from polyethylene terephthalate (PET) plastic used for bottled drinking water, *Arch. Environ. Health*, 2007.

WALLER, P.A. and PICKERING, W.F. Determination of antimony (III) and (V) by differential pulse anodic stripping voltammetry. *Talanta*, v. 02, n° 02, 197: 204, 1994.

WEBSTER, W. BRINER, R.C., CHOUCOIY, S. Anodic stripping voltammetric determination of antimony in gunshot residue. *Analytical Chimica Acta*, 172: 31-37, 1985.

ZHANG, X.; CORNELIS, R., MEES, L., Speciation of antimony (III) and antimony (V) species by using high-performance liquid chromatography coupled to hydride generation atomic absorption spectrometry. *Journal Analytical at Spectrometry* 13: 205-207, 1998.

ZHOU C.; et al. Adsorptive stripping voltammetric determination of antimony. *Talanta* 46: 1531-1536, 1998.